АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ВОДЫ
ИМ. А. В. ДУМАНСКОГО

В. В. Лукачина

Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1988

УДК 541.49 : 543

Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов / Лукачина В. В.; Отв. редактор А. Т. Пилипенко; АН УССР, Ин-т коллоид. химии и химии воды.— Киев : Наук. думка, 1988.— 184 с.— ISBN 5-12-000219-6.

Установлены закономерности образования различных типов лиганд-лигандных ассоциатов и соответствующих им металлсодержащих разнолигандных комплексов. Рассчитан вклад, вносимый межлигандной ассоциацией в свободную энергию разнолигандных комплексов. На основании различия электронного строения составного лиганда и его компонентов решается вопрос о роли природы центрального атома как одного из факторов устойчивости разнолигандных комплексов. Описаны двойной и тройной лиганд-эффекты, являющиеся причиной стабилизации комплексов, содержащих два или три различных лиганда. Приведена зависимость изотерм ионного обмена, экстракции бинарных и разнолигандных комплексов высокомолекулярными аминами от межлигандного взаимодействия. Показаны пути повышения избирательности фотометрических методов анализа с использованием разнолигандных комплексов и лиганд-лигандных ассоциатов.

Для специалистов по аналитической химии, химии координационных соединений и биохимии.

Ил. 65. Табл. 34. Библиогр.: с. 172—181 (232 назв.).

Предисловие *А. Т. Пилипенко*

Ответственный редактор *А. Т. Пилипенко*

Утверждено к печати ученым советом Института коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского АН УССР

Редакция химической литературы

Редактор *Л. П. Кругляк*

Л $\frac{1804000000\text{-}311}{М221(04)\text{-}88}$ КУ-2-148-88

ISBN 5-12-000219-6

ПРЕДИСЛОВИЕ

Такие термины, как молекулярный комплекс, аддукт и электронодонорно-акцепторное (ЭДА) межмолекулярное взаимодействие, хорошо известны специалистам различных разделов химии и химической технологии. Эти понятия описывают множество типов продуктов ассоциации двух и более молекул, каждая из которых может индивидуально находиться в растворах индифферентного растворителя или в газовой фазе. Индифферентность растворителя в большинстве случаев носит условный характер, потому что всегда имеет место по крайней мере слабое (вандерваальсовское) взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Внимание специалистов в области органической, неорганической, физической и электрохимии к молекулярным комплексам объясняется важной ролью последних в механизме многих химических реакций в растворах. Трудно переоценить значение молекулярных комплексов в процессах, протекающих в биологических объектах. Изменение спектрофотометрических параметров системы, сопровождаемое аддуктообразованием, нашло применение в фотометрических, экстракционно-фотометрических, экстракционно-спектральных и других смешанных методах анализа. Образование молекулярных комплексов часто сопровождается изменением дипольного момента, электропроводности и парамагнетизма, что позволило использовать некоторые синтезированные ЭДА-комплексы в новой технике.

Задача настоящей монографии — выяснение роли лиганд-лигандных ассоциатов (молекулярных комплексов) в формировании металлсодержащих разнолигандных комплексов (РЛК). Последние пригодны не только для лабораторных исследований, но и существенно затрагивают важные отрасли производства, а также проблемы охраны окружающей среды и медицины. Поэтому все больший интерес вызывает изучение тех факторов, которые влияют на устойчивость РЛК. Лиганд-лигандные ассоциаты и межлигандные связи в комплексах, как будет показано в настоящей монографии, являются наиболее существенными факторами стабилизации РЛК. Наряду с достигнутыми успехами в

других областях, РЛК нашли самое широкое применение в аналитической химии. Постановка многих задач в монографии, подбор систем и методов их исследования, а также формулировка основных положений в значительной мере отвечают прежде всего запросам аналитической химии — повышению избирательности определения и снижению предела обнаружения как центрального атома, так и лигандов.

Принимая во внимание определяющую роль молекулярных и разнолигандных комплексов в решении большого числа задач не только аналитической, но и остальных разделов химии, а также химической технологии и медицины, данная книга может быть полезна специалистам всех указанных выше областей знаний.

А. Т. ПИЛИПЕНКО

ГЛАВА 1

ТИПЫ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ФАКТОРЫ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ

1.1. Факторы устойчивости разнолигандных комплексов

Разнолигандные комплексы все чаще применяются во многих отраслях науки и производства, а также в мероприятиях по охране окружающей среды. Например, в аналитической химии (спектрофотометрии, экстракционно-фотометрических методах, люминесценции, хроматографии) с помощью РЛК можно понизить предел обнаружения и повысить избирательность определения большого числа элементов и веществ. В биохимических системах синтезы некоторых РЛК могут служить моделями процессов, протекающих в живых организмах. В химической технологии использование РЛК связано с оптимизацией процессов разделения компонентов смеси. Приведенные выше, а также другие случаи обращения к разнолигандным комплексам основаны на том, что свойства комплексов с гетерогенной координационной сферой не являются аддитивными свойствам соответствующих однороднолигандных или бинарных комплексов. Более широкому применению РЛК препятствует недостаточность сведений о закономерностях их образования: какие ионы металлов склонны к образованию РЛК, какими свойствами должны обладать лиганды для их совместимости в координационной сфере комплексов.

В литературе имеются работы, в которых обсуждаются возможные причины стабилизации РЛК: статистический фактор; нейтрализация зарядов центрального атома и лиганда при комплексообразовании; донорно-акцепторное взаимодействие между лигандами; взаимное влияние лигандов, передаваемое через орбитали центрального атома; электростатическое притяжение между противоположно заряженными функциональными группами различных лигандов в боковых цепях; взаимодействие между параллельно расположенными органическими молекулами; стерический фактор (комплекс типа MAB может оказаться более устойчивым по сравнению с MA_2 при значительных размерах A и возникающих пространственных препятствиях при образовании комплекса MA_2); изменение величины диэлектрической постоянной растворителя (при переходе от однородно- к разнолигандному комплексу меняется дипольный момент — обычно увеличивается); таутомерные превращения лиганда, обусловленные изменением свойств растворителя; повышение заряда центрального атома при замене молекул

воды аквакомплекса на амин, вследствие чего облегчается взаимодействие с лигандами анионного типа (последний вид взаимодействия реализуется обычно в экстракционных системах, а также в среде смеси растворителей); кинетический фактор.

Многие вопросы изучения состава, устойчивости и применения РЛК в аналитической химии освещены в монографии А. Т. Пилипенко и М. М. Тананайко [1]. Проанализировав различные варианты номенклатуры рассматриваемых соединений, авторы монографии [1] пришли к выводу, что наиболее подходящим названием для комплексов типа MA_aB_b (М — центральный атом, А и В — лиганды; знаки и величины зарядов опущены) является термин «разнолигандные комплексы». Такое название, однако, по мнению Ю. А. Золотова [2], не подходит ионным ассоциатам, состоящим, например, из анионных ацидокомплексов металлов и органических или иных катионов. Кроме того, в большинстве зарубежных публикаций употребляется термин «смешанно-лигандные комплексы», который можно рассматривать как синоним названия «разнолигандные комплексы». При употреблении последнего термина следует иметь в виду, что существует много соединений (гетерополикислоты, внешнесферные и полиядерные комплексы), отнесение которых к разнолигандным комплексам может выглядеть недостаточно корректным. Мы будем пользоваться в дальнейшем названием «разнолигандные комплексы», принимая во внимание отсутствие четких границ между определенными классами соединений [3].

Термодинамическая устойчивость гетерогенной координационной сферы и кинетика замещения в ней лигандов связаны со взаимным влиянием лигандов [4—9]. В разделе 1.8 показано, что оно зависит от природы лигандов и электронного строения центрального атома.

Для прогнозирования доли РЛК из всех возможных форм комплексов представляет интерес оценка вклада того или иного из перечисленных факторов стабилизации в общую константу устойчивости комплекса. Естественно ожидать, что значимость любого фактора зависит не только от природы центрального атома и лигандов, но и от свойств среды, которая по-разному влияет на устойчивость всех возможных форм комплексов, концентрацию и активность лигандов и центрального иона.

Разнолигандные комплексы, лиганды в которых являются анионами кислот, а их донорные атомы имеют одну и ту же природу (например, атомы кислорода), на первый взгляд, должны быть неустойчивыми. Это предположение вытекает из построения модели РЛК, основанной на комплексах типа MA_n, где А — анион кислоты. Известно, что ступенчатые константы устойчивости комплексов типа MA_n уменьшаются при увеличении n, следовательно, комплексы типа МАВ (В — анион другой кислоты) должны быть менее устойчивыми, чем типа МА и MB. Такая закономерность в целом соблюдается. Мы, однако, показали, что некоторые РЛК, например ЭДТА — пирокатехинатные комплексы ниобия (V) и тантала (V), получаются при гораздо меньших концентрациях обоих лигандов, чем бинарные комплексы. Для объяснения данного явления нами выдвинуто предположение о наличии в указанных комплексах связи между различными лиган-

дами. Известно, например, существование водородных связей между двумя анионами диметилглиоксима в комплексном соединении кобальта (III). Логичным представляется также и предположение, что донорно-акцепторная связь между рассматриваемыми лигандами должна существовать и в отсутствие центрального атома. Взаимосвязь между устойчивостью РЛК и межлигандных ассоциатов позволяет предсказать доминирование того или иного РЛК в многокомпонентной системе.

Для максимального обоснования подобного предсказания необходимо решить ряд вопросов:

каковы природа межлигандных связей (МС) и требования к лигандам для образования таких связей;

существует ли корреляция между устойчивостью лиганд-лигандных ассоциатов и соответствующих РЛК;

вклад МС в термодинамическую устойчивость комплексов;

влияние среды на формирование МС;

роль природы металла и степени его окисления в образовании РЛК, содержащих МС.

При выборе объектов исследования для решения поставленных вопросов в расчет принимались следующие требования: лиганды должны быть не очень громоздкими, что обеспечивало бы однозначность получаемой информации; один из лигандов должен быть по возможности либо общепринятым маскирующим агентом (для повышения специфичности реакций при их использовании в аналитической химии). либо обладать восстановительными свойствами (для достижения той же цели путем восстановления некоторых ионов металлов (например, железа (III)) до низших степеней окисления).

Для того чтобы иметь наиболее простые модели межлигандной ассоциации, мы остановились на взаимодействии многоатомных фенолов с различным количеством ОН-групп с карбоновой (уксусной), дикарбоновыми (щавелевой, малоновой) и полиаминполикарбоновыми кислотами. Сопоставление результатов, полученных при взаимодействии моно- и дикарбоновой кислот с многоатомными фенолами в присутствии ионов металла, позволило ответить на вопрос, в состоянии ли одна и та же функциональная группа (в данном случае карбоксильная) образовывать одновременно связь с другим лигандом и центральным атомом. Для изучения данной проблемы целесообразно было рассмотреть и некоторые лиганды, известные под общим названием амбидентных. К ним относятся анионы NO_2^-, CN^-, SCN^-, $SeCN^-$, $S_2O_3^{2-}$, анионы аминофенолов, аминокислот, нитрозофенолов и др. [10]. В зависимости от природы и степени окисления центрального атома они образуют координационную связь одним функциональным атомом (группой), в то время как другой функциональный атом остается свободным и может принимать участие в формировании лиганд-лигандной связи. Такой тип лигандов в настоящей монографии представлен роданид-ионом и гидроксиламином.

Известно, что те или иные донорные атомы стабилизируют определенную степень окисления центрального атома. Образование межлигандных водородных связей сопровождается повышением отрица-

тельного заряда на лигандах при условии значительной электроотрицательности донорных атомов. Данное обстоятельство позволяет предположить, что стабилизация разнолигандных комплексов, содержащих межлигандную Н-связь, должна наблюдаться для центральных атомов в высшей степени окисления, для которых при комплексообразовании характерно ион-ионное и ион-дипольное взаимодействие. В соответствии с этим можно ожидать, что составные лиганды, объединенные Н-связью, будут стабилизировать высшие степени окисления центрального атома. Для проверки приведенных предположений в качестве центральных атомов мы изучили титан (IV), ванадий (II, III, IV, V), ниобий (IV, V), тантал (V), цирконий (IV), молибден (V и VI), железо (III) и другие ионы металлов. Так как большинство рассматриваемых нами РЛК образуется в кислой среде, необходимо было изучить фактическую дентатность лигандов. Она могла понижаться вследствие появления протонированных комплексов, а также за счет участия донорных атомов в образовании Н-связей. Для определения истинной, фактической дентатности лигандов мы изучили методом ЭПР комплексообразование молибдена (V) с пирокатехином, пирогаллолом и тайроном в водной и неводной средах.

Значение среды в реакциях комплексообразования целесообразно изучать не только потому, что она влияет на дентатность лигандов, но также из-за ее способности менять прочность межлигандной водородной связи. Методами ПМР, спектрофотометрии и экстракции исследована способность многоатомных фенолов и щавелевой кислоты образовывать межлигандную Н-связь в воде и органической фазе в условиях экстракции разнолигандных комплексов титана (IV) и тантала (V) три-*н*-октиламином. На примере указанных систем удалось обнаружить специфику экстракции разнолигандных комплексов в условиях взаимодействия лигандов с экстрагентом. Особенность ее в том, что состав извлекаемого соединения почти не зависит от состава комплексов в водной среде, а определяется устойчивостью ассоциата многоатомный фенол — амин, содержащего прочную водородную связь с переносом протона.

1.2. Распространенность разнолигандных комплексов

В водных и неводных растворах ионы металлов всегда находятся в виде комплексов, координационные сферы которых насыщены молекулами растворителя и частично анионами кислот. Если растворы очень разбавлены или ион металла взят в виде солей хлорной или азотной кислот, то ионы металла в водных растворах практически полностью находятся в виде аквокомплекса $M(H_2O)_n^{m+}$. Обычно в координационную сферу сольватокомплексов входят молекулы других растворителей: органических и неорганических. Так, при повышении в воде концентрации диметилформамида его молекулы замещают часть таких лигандов, как 1-фенил-4,5-диоксиимидазолидинтион-2, в комплексах меди (I) и серебра (I) [11]. Следовательно, образование в растворах комплексов является процессом ступенчатого замещения коор-

динированных молекул растворителя S молекулами лиганда A:

$$MS_n + A \rightleftarrows MS_{n-1}A + S. \qquad (1.1)$$

Возможные механизмы такого замещения — диссоциативный или ассоциативный — детально рассмотрены в монографии [12]. Из сказанного следует, что обычные схемы комплексообразования типа

$$M + aA \rightleftarrows MA_a \qquad (1.2)$$

не соответствуют истинным процессам. Например, роданидный комплекс железа (III) $FeSCN^{2+}$ фактически разнолигандный, потому что пять остальных координационных мест в октаэдрическом окружении Fe^{3+} заняты молекулами воды. Следовательно, количество встречающихся разнолигандных комплексов намного больше, чем однороднолигандных, т. е. таких, координационная сфера которых заполнена однотипными лигандами.

Если максимальное координационное число N достаточно велико (6 и более), а лиганды монодентатные, то количество возможных вариантов различных координационно насыщенных комплексов p сильно возрастает с увеличением числа лигандов q [13]:

$$p = \frac{(N + q - 1)(N + q - 2) \ldots (N + 1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots (q - 1)}. \qquad (1.3)$$

Обнаружить все возможные в соответствии с уравнением (1.3) РЛК очень трудно. Тем не менее, методом ЯМР ^{45}Sc высокого разрешения [14] в системе с тремя конкурирующими лигандами определены химические сдвиги сигналов всех возможных 28 РЛК.

Отнесение комплексов, координационная сфера которых состоит из молекул растворителя и какого-нибудь одного сорта лигандов, к категории разнолигандных комплексов вызывает неоправданные осложнения. Поэтому в настоящей монографии, кроме разделов, посвященных изучению структуры внутренней координационной сферы, комплексы типа MS_nA_{N-n}, где S — молекула воды или другого растворителя, не будут считаться разнолигандными исключительно для того, чтобы сузить понятие «разнолигандный комплекс».

Часть координационных мест во внутренней координационной сфере комплексов, образованных высокозарядными ионами металлов, часто занята оксо- и (или) гидроксо-ионами. Такие комплексы для упрощения мы также не будем рассматривать как разнолигандные. К категории последних будут отнесены только комплексы, содержащие не менее двух различных лигандов, не считая O^{2-}, OH^- и H_2O.

О существовании комплексных соединений с несколькими различными лигандами в координационной сфере известно давно. В процессе исследований трансвлияния изучены комплексы с четырьмя, пятью и даже шестью различными лигандами в координационной сфере [3]. Однако большинство этих данных относится к комплексам платины, для которых характерна малая подвижность лигандов, а также неравновесность процессов взаимного их замещения.

При образовании комплексных соединений в условиях равновесия при достаточном избытке лигандов A и B, ни один из которых не

является молекулой растворителя, часто наблюдается реакция вытеснения одного лиганда другим:

$$MA_a + bB \rightleftarrows MB_b + aA. \qquad (1.4)$$

Равновесие (1.4) сдвигается в ту или иную сторону в зависимости от величины констант устойчивости MA_a и MB_b, а также равновесных концентраций A и B. Равновесия типа (1.4) положены в основу большинства реакций маскирования в аналитической химии. Вместе с тем известно много систем типа M — A — B, в которых внедряющийся лиганд вытесняет молекулы растворителя с получением комплекса MA_aB_b [15]. Образования РЛК можно достичь следующими способами:

присоединением лигандов B к комплексу MA_a, приводящим к увеличению общего координационного числа N. К этой части разнолигандных комплексов относятся так называемые аддукты;

вытеснением лигандами B эквивалентного числа молекул растворителя;

заменой части лигандов A лигандами B (например, образованием статистических комплексов);

координированием лигандов B во внешней координационной сфере комплекса MA_a.

Обозначив ацидолиганды через B, а молекулы амина — через A, А. Т. Пилипенко и М. М. Тананайко [1] сгруппировали разнолигандные и разнометалльные комплексы следующим образом:

1. MA_aB_b	11. $[MB_aB'_bB''_c]$ (AH)
2. $[MB_b]$ $(AH)_a$	12. $[MB_a]$ $[M'B_b]$
3. $MB_aB'_b$	13. $[M(HB)_a]$ $B_bB'_c$
4. $[MA_a]$ B_b	14. $[MB_aB'_b]$ (H_2B^+)
5. $[MA_a]$ $[M'B_b]$	15. $[MB_aB'_bA_c]$ (HA)
6. $[MB_aB'_b]$ $(HA)_c$	16. $[MM'B_aB'_b]$
7. $[MA_aB_b]$ B'_c	17. $[MA_aB_b]$ $[M'B'_c]$
8. $[MB_aB'_b]$ B''_c	18. $[MB_aB'_bB''_c]$
9. $[MA_aB_bA^{\circ}_c]$	19. ГПК
10. $[MM'A_aB_b]$ B'_c	20. $MM'B_a$

Возможны и иные составы. Нами [16] описаны РЛК типа $[MB_aB'_bB''_c]$ (H_nB), например комплекс $[TiSO_4R(Hox)]^-$ $(HSO_4)^-$, где R^{2-} — анион пирокатехина.

1.3. Комплексообразование в системе ион металла — анион кислоты — амин

Эта группа разнолигандных комплексов наиболее изучена [17—19]. Для нее характерна малая растворимость в воде и хорошая растворимость в органических растворителях (хлороформе, дихлорэтане и др.). Данное свойство широко используется при экстракционно-фотометрическом определении металлов в виде разнолигандных комплексов [1, 18]. Несмотря на большую распространенность ацидоком-

плексов металлов, их экстракция аминами в ряде случаев довольно специфична [20, 21].

Свойство РЛК, содержащих в качестве лигандов анион кислоты и амин, хорошо растворяться в органических растворителях и плохо — в воде, не является всеобщим. Известны разнолигандные комплексы меди с этилендиамином и анионами дикарбоновых кислот (оксалат-, малонат-, сукцинат- и адипинат-ионами) состава 1 : 1 : 1, которые, наоборот, хорошо растворяются в воде и плохо — в органических растворителях [22], что объясняется значительной гидрофильностью дикарбоксилат-иона.

Хорошо изучены равновесия в тройных системах типа пиридин-салицилатные (сульфосалицилатные) комплексы меди, никеля, кобальта, цинка, серебра, кадмия, титана, ниобия [1, 17, 18]. На примере пиридин-салицилатных и пиридин-сульфосалицилатных комплексов показано, что разнолигандные комплексы обычно получаются в тех случаях, когда ион металла образует однороднолигандные комплексы с каждым из лигандов в отдельности. Это свойство тройных систем позволяет получать разнолигандные комплексы с заданными свойствами: в отсутствие межлигандного взаимодействия долю каждой формы можно рассчитать на основании статистического распределения всех возможных комплексов. Как будет показано дальше, одним из способствующих факторов формирования разнолигандных комплексов из однороднолигандных является статистический фактор.

Образование ионом металла бинарных комплексов с каждым из лигандов в отдельности не является, однако, обязательным условием формирования разнолигандного комплекса. Например, в системе железо (III) — пиридин комплексообразование не происходит, хотя в присутствии салицилат-иона получается окрашенный, экстрагирующийся хлороформом устойчивый разнолигандный комплекс [1]. Данная особенность системы железо — пиридин — салицилат обусловлена, по-видимому, часто наблюдаемым упрочнением связи металл — лиганд в разнолигандном комплексе по сравнению с прочностью соответствующих связей в однороднолигандных комплексах [23].

Следует, однако, заметить, что прочность отдельных связей М—А и М—В изменяется при формировании разнолигандного комплекса не в одинаковой степени [24]. Перераспределение электронной плотности в разнолигандном комплексе приводит к изменению полярности некоторой части связей, что отражается на изменении сольватации, а это, в свою очередь, приводит к различному влиянию растворителя на силовые постоянные отдельных связей разнолигандного комплекса.

Характерным свойством пиридина и его производных, а также других органических оснований, является склонность к изменению координации лиганда в зависимости от кислотности среды. Так, в слабокислых и слабощелочных растворах образуются разнолигандные комплексы типа MA_aB_b:

$$M^{b+} + aA + bB \rightleftarrows MA_aB_b, \qquad (1.5)$$

где А — органическое основание; В — анион кислоты, заряд которого может быть и больше единицы. В сильнокислом растворе, когда

концентрация B довольно большая, а амин находится в протонированной форме, получаются соединения иного типа:

$$a\text{HA}^+ + \text{M}^{n+} + (a+n)\,\text{B}^- \rightleftarrows (\text{HA})_a\,[\text{MB}_{a+n}]. \qquad (1.6)$$

Оба типа соединений малорастворимы в воде, вследствие чего широко применяются в гравиметрических методах анализа. Основная их ценность заключается в том, что они легко экстрагируются органическими растворителями, поэтому их используют в экстракционно-фотометрических методах анализа.

Из органических оснований в аналитической практике широко применяются антипирин и некоторые его производные — пирамидон, диантипирилметан, диантипирилметилметан, диантипирилпропилметан и диантипирилфенилметан [1, 25, 26]. Функциональными группировками этих реагентов являются третичный атом азота и кислород карбонильной группы.

На применении диантипирилметана в аналитической химии и природе комплексов с его участием следует остановиться особо. Этот реактив обычно входит в состав комплекса в виде нейтрального основания, так как он протонируется при pH 1 [18]. При достаточном избытке реактива в растворе получаются устойчивые комплексы MA_3^{n+}, которые при добавлении роданида или других анионов превращаются в комплексы типа MA_3B_n. В сильнокислой среде (при pH < 1), т. е. в условиях протонирования амина и закомплексованности иона металла в ацидокомплекс с анионом кислоты, возможен полный обмен лигандов в координационной сфере с образованием комплексов $[MB_b](AH)_3$. Например, для железа (III) известен комплекс $[Fe(SCN)_6] \cdot (HA)_3$ с молярным коэффициентом поглощения $E_{475\ нм} = 3{,}5 \cdot 10^4$, в то время как для комплекса, получающегося при повышении pH, $E_{455\ нм} = 1{,}0 \cdot 10^4$. Казалось бы, первый комплекс можно отнести к ионному ассоциату, но он, так же, как и разнолигандные комплексы в некоторых других подобных системах, например титан (IV) — салициловая кислота — пиридин, по спектрофотометрическим параметрам очень отличается от исходных комплексов. Необычность комплексов с участием диантипирилметана заключается и в том, что при экстракции неполярными растворителями, в частности хлороформом, в органической фазе наблюдается диссоциация комплекса по молекулярному типу [18]:

$$(AH)_3\,Fe(SCN)_6 \rightleftarrows AH\,[Fe(SCN)_4] + 2AHSCN. \qquad (1.7)$$

Схема (1.7) помогает взглянуть на формирование разнолигандных комплексов с точки зрения повышения их термодинамической устойчивости по сравнению с исходными комплексами. Образование ассоциатов AHSCN позволяет выдвинуть рабочую гипотезу, в соответствии с которой повышение термодинамической устойчивости можно объяснить ассоциацией различных лигандов: формируется новый, объединенный лиганд с иными молекулярными орбиталями.

Кроме приведенных комплексов титана, железа и меди с диантипирилметаном образуют устойчивые комплексы и другие металлы: цирконий и гафний в присутствии хлорид-, роданид- или нитрат-

ионов; кобальт или ванадий в присутствии роданид-иона; рений в присутствии хлорид- и бромид-ионов; никель в присутствии дитиооксалата; ниобий в присутствии роданида [1]. Этот ряд можно продолжить, так как аналитические возможности данного реактива и его производных неисчерпаемы. Вероятно, изучение механизма образования комплексов металлов с реагентами типа диантипирилметана и его производными даст очень много для понимания природы РЛК.

Диантипирилметан может образовывать окрашенные комплексы с ионами металлов и в водных растворах, однако электронные спектры поглощения их обычно сдвинуты в коротковолновую область, в связи с чем значение их в аналитической химии невелико. Гипсохромное смещение электронных спектров органических реагентов и металлсодержащих комплексов при переходе от неводных растворителей к воде обычно обусловлено образованием водородных связей [27].

РЛК получаются также при участии антипирина и его аналогов с морином, пирокатехином и салициловой кислотой, а также пирамидона с роданидом [1]. Очень много разнолигандных комплексов, содержащих в качестве одного из компонентов производные пиридина. Например, ионы кобальта (II), молибдена (V), ниобия (V) и титана (IV) дают комплексы с 2-,3- или 4-бензоилпиридином и роданид-ионом [28]. Спектры поглощения пирокатехинатных комплексов титана и их экстрагируемость изменяются при экстракции метилпроизводными пиридина [29].

Весьма удобны для изучения РЛК, в состав которых входит диамин, что вызвано в первую очередь небольшим числом комплексов, образующихся в системе, а также значительной устойчивостью, позволяющей более полно переводить определяемый металл в комплекс. Например, в системе медь (II) — этилендиамин — оксалат, как показано спектрофотометрическим методом [13], образуется только один разнолигандный комплекс Cuox A. Комплексообразование с участием данной пары лигандов очень удобно изучать также потенциометрическим pH-титрованием.

Близки к этой группе РЛК комплексы, содержащие лиганд типа 2,2-дипиридил или 1,10-фенантролин, в частности меди (II), свинца (II) и железа (II), с фенантролином и эритрозином (ксантеновым красителем) [1]. Чувствительность определения металла иногда можно значительно повысить при образовании РЛК, способных флуоресцировать. Так, экстрагируемый хлороформом или этилацетатом РЛК меди с фенантролином и тетрахлоротетраиодофлуоресцеином (бенгальским розовым) характеризуется $E_{570} = 7{,}8 \cdot 10^4$. Кроме меди аналогичные комплексы образуют ионы кадмия, кобальта, цинка, свинца, никеля, марганца и серебра. Такого же порядка чувствительность метода определения серебра ($E_{630} = 4{,}0 \cdot 10^4$), основанного на получении РЛК с фенантролином и галлионом. Сведения об этих комплексах, а также о группе РЛК, содержащих дипиридил или фенантролин и галогенид-ион, приведены в обзоре [30].

Особую группу РЛК составляют комплексы с основаниями Шиффа, получающиеся конденсацией аминов с альдегидами или кетонами (см. гл. 6). Способность образовывать такие комплексы мало зависит от

электронного строения центрального атома. Иногда эти комплексы дает и ванадий (IV). Так, синтезировано [31] внутрикомплексное соединение ванадия (IV), в координационной сфере которого содержится основание Шиффа, с β-оксинафтойным альдегидом и стабильным радикалом — 2,2,5,5-тетраметил-3-аминопирролидин-1-оксилом. Помимо основания Шиффа лигандом может быть и свободная молекула альдегида. Примечательно, что, судя по спектрам ЭПР, в комплексе отсутствуют обменные взаимодействия между различными спинами.

Анализ большого числа РЛК, в которых электроотрицательный лиганд и амин координированы во внутренней сфере, показывает, что устойчивость РЛК повышается по сравнению с устойчивостью бинарных комплексов в тех случаях, когда центральный атом и амин склонны к образованию обратной дативной π-связи π (M → A). Очевидно, что лиганд A должен для этого обладать электроноакцепторными свойствами (вакантные π-орбитали), а центральный атом — электронами с относительно низкими значениями потенциала ионизации. Повышение устойчивости пирокатехинатных (салицилатных, тайронатных) комплексов меди (II) в присутствии дипиридила или фенантролина можно объяснить переносом заряда с атома меди на вакантные орбитали гетероциклического амина.

Кроме описанных РЛК, известны комплексы, содержащие два различных амина. В них состав координационной сферы определяется конкурентной способностью лигандов за место в координационной сфере. Подобную конкурирующую пару могут составить аммиак и пиридин, аммиак и диэтиламин. Большое число комплексов, содержащих основание и ацидолиганд, образуют ионы платиновых металлов [3, 32]. Роль аминов в них выполняют π-акцепторные лиганды (фосфины, непредельные углеводороды и оксид углерода).

Сведения по комплексообразованию в тройных системах ион металла — анион кислоты — основание весьма многочисленны и не все здесь упомянуты. По приведенным в литературе данным иногда трудно установить, относятся окрашенные комплексы к РЛК или к ионным ассоциатам.

1.4. Образование ионных ассоциатов и их применение в анализе

Вещество при экстракции переходит в органическую фазу в молекулярной форме с компенсированным зарядом, поэтому, введя в систему подходящий ион противоположного знака, можно придать находящемуся в растворе иону способность экстрагироваться. При этом комплексообразование может и не происходить, так как нет существенного перераспределения электронов, приводящего к образованию новой связи. Такого типа соединения называются ионными ассоциатами [33], или ионными парами [34]. Как уже указывалось, провести четкую грань между ионным ассоциатом и разнолигандным комплексом иногда трудно вследствие того, что для такой классификации необходимо знание структурных параметров комплексов. Обычно отнесение тех или иных многокомпонентных комплексов к РЛК или к ионным ассоциатам проводят по данным спектрофотометрии, экстракции, раствори-

мости и т. п. Так, при образовании ионных ассоциатов спектры поглощения изменяются незначительно по сравнению со спектрами, которые наблюдаются при превращении бинарных комплексов в разнолигандные. Однако этот показатель, так же, как экстрагируемость и растворимость в многокомпонентных системах, не является надежным критерием отнесения. Более подходят для данной цели физические методы исследования комплексов (ЭПР, ЯМР, ЯКР, γ-резонансная спектроскопия и ИК-спектры), которые позволяют оценить электронное окружение центрального иона, лиганда или того и другого [35—37].

Связывание ацидокомплекса в ионный ассоциат обычно заметно не изменяет молярный коэффициент погашения E любого из противоионов. Однако влияние температуры на величину E ионного ассоциата может быть значительным [33].

Устойчивость ионных ассоциатов обычно характеризуется константой устойчивости [12]:

$$K_{\text{и.ас}} = \frac{4\pi N a^3}{3 \cdot 10^3} \exp\left(\frac{-z_1 z_2 e^2}{Dk\alpha T} + \frac{E_s}{kT}\right), \qquad (1.8)$$

где a — расстояние между ионами в ионном ассоциате; e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; D — диэлектрическая постоянная растворителя; E_s — энергия диполь-дипольного взаимодействия. Ионные ассоциаты гораздо легче образуются в органической среде, чем в водной. Так, в водной среде можно обнаружить ассоциат с $z_1 z_2 \geqslant \geqslant 3$. Но в некоторых органических средах, например в метаноле ($D = 32$), имеются ассоциаты даже однозарядных ионов. Для фотометрического анализа весьма важно то, что в органической фазе может присоединяться к ацидокомплексу или аниону гетерополикислоты больше одного противоиона (в отличие от водной среды), благодаря чему чувствительность реакций возрастает в несколько раз [38].

Кроме указанных методов для обнаружения ионных пар используются электропроводность растворов, кинетические методы и потенциометрия [12]. В аналитической химии ионные ассоциаты образуются обычно при экстракции или при проведении цветной твердофазной реакции [33, 39]. При экстракционно-фотометрическом определении анионных комплексов (чаще всего бесцветных) обычно применяются две группы основных красителей — трифенилметановые и родаминовые, а также красители других классов [39].

Красители второй группы характеризуются способностью к флуоресценции, причем интенсивность последней повышается при удлинении углеводородной цепи [33]. Главным достоинством ионных ассоциатов с участием данных красителей являются их высокие молярные коэффициенты, величины которых обычно колеблются от $6{,}0 \cdot 10^4$ до $2{,}2 \cdot 10^5$ в зависимости от количества катионов красителя, приходящихся на один анионный комплекс. Следовательно, чувствительность метода с применением экстракции в виде ионных ассоциатов должна возрастать при образовании в растворе ацидокомплексов, обладающих максимально возможной величиной заряда. Иногда такая попытка оказывается успешной [1], но чаще степень экстракции многозарядных ионов ниже, чем однозарядных [40]. По-видимому, это обусловлено

бо́льшей степенью гидратации многозарядных ионов, а иногда и стерическими препятствиями.

Чувствительность флуоресцентных методов обычно очень высокая и, как правило, выше, чем при использовании электронных спектров. В частности, по флуоресценции ассоциатов анионов $InBr_4^-$ или $GaCl_4^-$ с родамином 6Ж можно определять сотые доли микрограмма индия или галлия.

Возможность экстракционно-фотометрического определения элементов с использованием основных красителей обусловлена зависимостью растворимости солей красителей в различных средах от природы аниона. Так, галогенидные, сернокислые и фосфорнокислые соли хорошо растворяются в воде, но не растворяются в низкополярных органических растворителях (бензоле, толуоле, дихлорэтане). Напротив, многие комплексные соли красителей плохо растворяются в воде, но легко переходят в слой органического растворителя. По мнению И. А. Блюма [33], процесс, лежащий в основе экстракционно-фотометрического метода, состоит из трех стадий:

реакции образования комплексного аниона определяемого элемента

$$M + mB^- \rightleftarrows MB_m^{n-}; \tag{1.9}$$

реакции образования комплексной соли красителя

$$MB_m^{n-} + nHA^+ \rightleftarrows (HA)_n MB_m; \tag{1.10}$$

реакции перехода из водной в органическую фазу

$$[(HA)_n MB_m]_b \rightleftarrows [(HA)_n MB_m]_0. \tag{1.11}$$

Метод экстракции ионных ассоциатов связан с некоторыми трудностями. Эти реакции малоспецифичны, так как спектры поглощения внешнесферных комплексов разных элементов различаются незначительно. Часто имеет место соэкстракция соли красителя, что повышает фон, в результате чего уменьшается точность определения. Извлечение комплексной соли обычно происходит неполностью и, как правило, для одного и того же красителя меняется с природой ацидокомплекса.

Учитывая перечисленные особенности, можно выбрать краситель или экстрагент в зависимости от поставленной задачи. Если необходимо полное отделение элемента или его концентрирование, то можно не обращать внимания на величину соэкстракции красителя. Например, тантал в виде ацидокомплексов TaF_6^- и TaF_7^{2-} практически полностью извлекается в виде ионной пары с кристаллическим фиолетовым хлороформом или хлорбензолом. Но если при этом необходимо провести и фотометрическое определение, то данные экстрагенты уже не пригодны. Для достижения этой цели нужно подобрать органический растворитель, краситель и кислотность среды с таким расчетом, чтобы простая соль красителя не извлекалась. В частности, для количественного определения тантала больше подходят бензол или толуол [18].

Помимо кристаллического фиолетового для экстракционно-фотометрического анализа и концентрирования пригодны и другие красители. Так, описано определение тантала экстракцией бензолом анион-

ных комплексов TaF_6^- и TaF_7^{2-} с бриллиантовым зеленым, родамином 6Ж, бутилродамином С или этилродамином и метиловым фиолетовым.

Обычно сопутствующий танталу ниобий образует с фторид-ионом аналогичные комплексы, но только при больших концентрациях минеральных кислот и фторид-ионов. Поэтому можно подобрать такие условия, когда тантал экстрагируется практически полностью, а ниобий — частично. Эта закономерность наблюдается при экстракции фторидных комплексов тантала и ниобия циклогексаноном и другими кетонами, диэтиловым эфиром и триоктиламином. Лучшая экстрагируемость фторидных комплексов, чем оксофторидных, объясняется большой гидрофильностью иона кислорода, находящегося в координационной сфере ацидокомплекса. Фотометрическому определению тантала и ниобия в виде ионных ассоциатов посвящена монография [41].

Способность того или иного элемента образовывать ионные ассоциаты зависит от степени окисления, что вызвано в первую очередь различной устойчивостью соответствующих ацидокомплексов. Например, железо (III) дает анионные галогенидные формы, в то время как для железа (II) такие соединения не характерны. В связи с этим становится понятна целесообразность сочетания реакций комплексообразования, окисления — восстановления и экстракции. Такие приемы оказываются удачными, в частности, при определении галлия с родамином С [33].

Флуоресценция ионных ассоциатов, содержащих родамин, широко применяется для определения микроколичеств РЗЭ [42]. Флуоресцируют также ассоциаты ацидокомплексов ванадия (V) и рения (VII) с сафранином Т [43]. Оптическая плотность и флуоресценция органических экстрактов, особенно бензольных и толуольных, со временем уменьшаются. Обесцвечивание экстрактов обычно вызвано либо наличием примесей в экстрагенте, либо окислением или восстановлением красителя ионами элемента, обладающего несколькими степенями окисления. Для стабилизации светопоглощения добавляют более полярный растворитель, обычно ацетон.

Помимо ионных ассоциатов, содержащих органический краситель, широко используются ионные пары, в которых наличие окраски обусловлено комплексообразованием иона металла. Так, окрашенный комплекс железа с 1,10-фенантролином (ферроин) пригоден для экстракционно-фотометрического определения иодид-иона и золота. Аналогичный комплекс с ферроином дает тетрафторборат, служащий основой метода определения бора [30, 44].

Образование ионного ассоциата используют, как правило, для прямого фотометрического определения центрального иона либо одного из лигандов. Однако возможен и косвенный метод, базирующийся на разрушении ионного ассоциата. Например, комплекс серебро (I) — фенантролин — эозин разлагается цианид-ионами, что использовано для анализа последних [45].

Чувствительность экстракционно-фотометрического метода может быть значительно выше, если в ионном ассоциате оба компонента окрашены. Этот прием также применяется в аналитической химии.

Так, фенантролинатный комплекс меди образует ионный ассоциат с анионом красителя бенгальского розового состава $Cu(фен)_2$ $(БР)_2$. Комплекс пригоден для фотометрического определения меди. Смесь хлороформа с изоамиловым спиртом количественно экстрагирует ионный ассоциат фенантролината железа (II) с бромфеноловым синим, благодаря чему можно определять тысячные доли микрограмма железа [46]

По изучению ионных ассоциатов и их применению в аналитической химии имеются обзоры [25, 26, 30, 47] и монографии [1, 33, 40].

1.5. Внешнесферные комплексы

По удалению от центрального атома внешнесферного лиганда внешнесферные комплексы подобны ионным ассоциатам. Иногда между ними даже не делают различия [12], но оно существует. Ионные ассоциаты образуются между противоположными по знаку ионами, в то время как внешнесферный лиганд может координироваться во внешней сфере ацидокомплекса либо комплекса, не имеющего заряда или положительно заряженного.

По способу координации лиганда внешнесферные комплексы могут быть двух типов: лиганд координируется центральным атомом; координация достигается путем образования донорно-акцепторной или ион-ионной связи с лигандом, располагающимся во внутренней сфере. Примером комплексов первого типа служит координация галогенид-иона гексаминными комплексами иридия (III) или кобальта (III) $[M(NH_3)_6]^{3+}X^-$. Их образование объясняется с позиций комплексов переноса заряда [12]. Подтверждением такого переноса служит заметный сдвиг полосы в электронных спектрах в ряду Cl^- — Br^- — I^-. Комплексы второго типа описаны в гл. 4.

Имеется значительное количество работ, в которых разграничиваются внешне- и внутрисферный способы координации лигандов [48, 49]. На ряде систем показано, что внутрисферная координация сопровождается бато- или гипсохромными эффектами, в то время как при внешнесферной координации обычно меняется интенсивность полос переноса заряда, но не положение их максимума. Во внешней сфере обычно располагаются сольватирующие агенты. Как показали спектроскопические исследования [50], при добавлении трибутилфосфата к расплаву, в котором кобальт находится в виде частиц $K_2[Co(NO_3)_4]$, экстрагент сольватирует комплекс и не входит во внутреннюю координационную сферу.

1.6. Комплексы металлов с двумя и более электроотрицательными лигандами

Вероятно, при введении в координационную сферу различных электроотрицательных лигандов силы взаимного отталкивания возрастут по сравнению с комплексами, содержащими анион кислоты и амин в координационной сфере. Поэтому при комплексообразовании довольно часто наблюдаются реакции типа (1.4). Тем не менее известно довольно

много случаев, когда анионы-лиганды «уживаются» в координационной сфере. Как правило, в этих случаях получаются только первые из серии последовательно образующихся комплексов, т. е. количество РЛК, определяемое формулой (1,3), обычно не достигается. Примером могут служить комплексы роданида железа (III) с ионами фторида хлорида, бромида и сульфата [13]. Как правило, при образовании подобных РЛК повышение устойчивости по сравнению с бинарными комплексами с таким же числом лигандов не наблюдается.

Аналогично ведут себя разнолигандные галогенидокомплексы палладия (хлоридно-бромидные и бромидно-иодидные) [13]. В отличие от галогенидно-роданидных комплексов железа (III), для которых характерен простейший состав $[FeSCN\Gamma]^+$, разнолигандные галогенидокомплексы благородных металлов имеют и более сложный состав ($PdClBr_3^{2-}$, $PdCl_2Br_2^{2-}$, $PdCl_3Br^{2-}$, $PdBrI_3^{2-}$, $PdBr_2I_2^{2-}$ и др.). Аналогичное многообразие бромидно-иодидных комплексов наблюдается для ртути (II) [51].

Методом ЭПР исследованы разнолигандные галогенидокомплексы хрома (V), молибдена (V) и вольфрама (V). Обнаружено и идентифицировано большое количество комплексов типа MOX_4Y^{2-}, где X^- и Y^- — различные галогенид-ионы. Обычно четыре лиганда X^- находятся в экваториальной плоскости октаэдра. Для всех этих комплексов, а также для комплексов, содержащих три различных галогенид-иона, определены параметры спин-гамильтониана. Галогенид-ионы образуют разнолигандные комплексы вместе с ионами SCN^-, HSO_4^-, $H_2AsO_4^-$ и $H_2PO_4^-$. Важные данные получены по вопросу совместимости тех или иных пар лигандов во внутренней координационной сфере [52]. Имеется также обзор разнолигандных комплексов молибдена в различных степенях окисления с галогенид-ионами и органическими лигандами [53]. РЛК, включающие галогенид- или псевдогалогенид-ионы, а также серосодержащие лиганды, образуются предпочтительно в неводных средах [54].

Для формирования РЛК большое значение имеет природа центрального иона. Так, большинство известных до настоящего времени РЛК образуют элементы четвертой, пятой и шестой групп, которые в водном растворе обычно подвержены гидролизу, сопровождаемому полимеризацией [55]. Ионы металлов, входящие в гидролитические полимеры, часто плохо реагируют с металлохромными индикаторами. По-видимому, это обусловлено большими размерами молекул последних, так как лиганды меньших размеров (F^-, ox^{2-}, HPO_4^{2-}, HO_2^-, $Tart^{2-}$) разрушают гидролитические полимеры довольно эффективно. Для высокозарядных легко гидролизующихся ионов металлов как раз и характерно участие перечисленных лигандов в образовании РЛК наравне с металлохромными индикаторами. Роль фторид-, оксалат-, тартрат-ионов и им подобных лигандов не может быть сведена только к деполимеризации высокозарядных ионов, потому что свободная концентрация ионов металлов в присутствии таких лигандов будет значительно меньше, чем в их отсутствие. Обычно наблюдаемое повышение способности тантала, ниобия, циркония, гафния и титана образовы-

вать окрашенные комплексы с металлохромными индикаторами в присутствии пероксида водорода, фтористоводородной, винной и лимонной кислот почти наверняка указывает на вхождение анионов этих кислот в состав РЛК несмотря на то, что литературных сведений об этом нет. Из «вспомогательных» лигандов в образовании РЛК чаще других участвует тартрат-ион [41]. Включение последнего совместно с пиридилазорезорцином (ПАР) в РЛК применяется в аналитической химии для определения ниобия и ванадия. В системе ниобий — ПАР — тартрат в зависимости от кислотности среды получается несколько комплексов. По-видимому, лиганды в комплексах отличаются степенью протонирования [56].

Совместно с ПАР разнолигандный комплекс дают также ионы цитрата и оксалата [57], фторида [58], пероксида водорода, роданида, салициловой или сульфосалициловой кислот, пирокатехина [59]. ПАР с танталом, ниобием, титаном, ванадием, кобальтом и другими металлами образует окрашенные бинарные комплексы [60].

Азосоединения реагируют с ванадием, ниобием, танталом и другими металлами. Описано [61] 35 новых соединений 2,7-*бис*-азопроизводных хромотроповой кислоты, содержащих О,О-диоксиазогруппировку, дающих окрашенные комплексы в кислой среде в присутствии винной кислоты с высокими (40—50 тыс.) молярными коэффициентами поглощения. Предложен фотометрический метод определения ниобия в сплавах, основанный на формировании РЛК с 5-(2-тиазолилазо)-2,2-моноэтиламино-*п*-крезолом [60]. Синтезированы и исследованы 12 различных пиридилазосоединений с целью установления их способности образовывать окрашенные комплексы с ниобием и танталом [60]. Найдено, что с этими элементами получаются окрашенные комплексы только пиридилазосоединения с ОН-группой в *орто*-положении к азогруппе, а также 5-(2-пиридилазо-2-моноэтиламино)-*п*-крезол, о-пиридилазодиэтиламинофенол и их бромпроизводные, причем в состав РЛК могут входить анионы винной и щавелевой кислот. Аналогичные комплексы описаны [62] для ванадия (IV, V).

Широкое применение нашла экстракция РЛК различных металлов с производными гидроксамовой кислоты (бензоилфенилгидроксиламином, циннамоилфенилгидроксиламином, N-*п*-нитробензоилфенилгидроксиламином, N-фенилацетилгидроксамовой кислотой и др.). Вторым лигандом могут выступать анионы пирокатехина, роданида, фенилфлуорона и его производных [63].

Ионы титана (IV), циркония (IV), гафния (IV), ниобия (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) образуют с *о*-нитрофенилфлуороном и диантипирилметаном РЛК, экстрагируемые смесью хлороформа и амилового спирта [64]. В разнолигандные комплексы производных флуоронатов часто входят анионы минеральных кислот, причем как во внутреннюю, так и во внешнюю координационную сферу. Синтез различных триоксифлуоронов, состав комплексов с их участием и применение в анализе рассмотрены в монографии [65].

Большую группу РЛК составляют комплексы, лигандами в которых являются пероксид водорода и различные анионы. Так, одним из первых РЛК, полученным в равновесных условиях в водном растворе

и содержащим электроотрицательные лиганды, был комплекс титана (IV) с пероксидом водорода и фторид-ионом. Сдвиг полосы поглощения пероксидного комплекса при добавлении фторида объясняется с точки зрения теории кристаллического поля переходами в *d*-оболочке центрального атома, возмущенными полем лигандов внутренней координационной сферы. Аналогичный комплекс известен для ниобия (V). Внутренняя координационная сфера может состоять и из других лигандов совместно с анионами пероксида водорода, в том числе из азопроизводных 8-оксихинолина. Описаны РЛК ионов железа (III) и других металлов с пероксидом водорода и ЭДТА [66, 67]. Устойчивые РЛК образуются из пероксида водорода и фосфатов тантала и ниобия [68].

Особый интерес представляют использующиеся во флуоресцентном анализе разнолигандные комплексы тантала и ниобия, в состав которых входит пероксид водорода. Органической частью РЛК выступают анионы люмогаллиона, сульфонафтолазорезорцина и морина. Флуоресцирующие РЛК высоковалентных ионов дают также следующие пары лигандов: люмогаллион — фторид (оксалат, тартрат), кверцетин — сульфат (хлорид), морин — сульфат [69].

Хотя комплексоны полидентатны [70, 71], тем не менее известны разнолигандные комплексы, содержащие комплексон и моно- или полидентатный лиганд во внутренней координационной сфере. Так, некоторые ионы металлов, в частности лантаноидов, для которых характерны высокие координационные числа (до 8), могут координировать два лиганда различных комплексонов (ЭДТА и иминодиацетата или нитрилотриацетата [72], циклогександиаминтетраацетата и нитрилотриацетата [73]). К аналогичным комплексам приводит взаимодействие этилендиаминтетраацетатного комплекса алюминия с анионами α-аминокислот или желатином, обладающим функциональными группами $H_3\overset{+}{N} — R — COO^-$ [74].

Вхождению вторых лигандов в координационную сферу комплексонатов способствует часто наблюдающееся проявление комплексонат-ионом меньшей дентатности, чем максимально возможная. Например, в хлоридно-циклогександиаминтетраацетатных комплексах иридия (III) К $[Ir (H_2ЦДТА) Cl_2] \cdot 2H_2O$ и $H [Ir (H_2ЦДТА) Cl_2] \cdot H_2O$ ЦДТА выступает как четырехдентатный (вместо шести) лиганд [75]. Ионы родия (III) образуют хлоридно-этилендиаминтетраацетатный и гидроксо-этилендиаминтетраацетатный комплексы [76]. Это свойство анионов полиаминполикарбоновых кислот позволяет ввести в координационную сферу комплексонатов металлов не только второй, но и третий анионный лиганд с образованием четверных комплексов (см. гл. 4).

Окисление этилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта на холоду бромом приводит к комплексу $CoYBr^{2-}$ темно-зеленого цвета [70]. Окислению кобальтового комплекса в щелочном растворе нитрата дает красный комплекс $Co(HY) NO_2^-$. Соли со щелочными металлами этих анионных комплексов выделены препаративно. Получены также комплексные соединения, содержащие во внутренней координационной сфере кроме анионов ЭДТА также оксалат- или карбонат-

ионы [70]. Комплексы, аналогичные комплексу железа (III) с ЭДТА и пероксидом водорода, дают 1,2-диаминциклогексантетраацетат-ион и Co^{2+}. ЭДТА сдвигает спектр поглощения пирокатехинатного или тайронатного комплексов ниобия в длинноволновую область [71]. Высказано предположение об участии в комплексе аниона ЭДТА, однако не определено количество анионов многоатомного фенола, входящих в комплекс. Комплексоны могут образовывать разнолигандные комплексы с металлохромными индикаторами. Так, торий образует комплекс с ЭДТА (или ДЦТА) и ксиленоловым оранжевым, являющимся, по существу, окрашенным комплексоном. Другой окрашенный комплексон — метилтимоловый синий — с пероксидом водорода дает окрашенные комплексы с титаном (IV) и ниобием (V) [71].

Известно, что фторид-ион редко входит в состав окрашенных комплексов. Но ализаринкомплексон (1,2-диоксиантрахинонил-3-метиламино-N,N-диуксусная кислота) дает с церием, лантаном или празеодимом в присутствии фторид-иона РЛК голубого цвета, пригодный для фотометрического определения фторида [44]. Оказалось, однако, что фторидсодержащие разнолигандные комплексы получаются не только из ализаринкомплексонов, но и из других полиаминполикарбоновых кислот, например ЭДТА [77, 78]. Суждения о роли фторида во фторидно-ализаринкомплексонатных комплексах противоречивы. По мнению [79], фторид-ион служит связующим звеном в цепочке — O — H... ...F — Ce. По данным [80], отношение ализаринкомплексон : лантан : : фтор в окрашенном комплексе равно 3 : 3 : 1, что соответствует «мостикам» типа La — F ... La. Комплекс РЗЭ — F — ализаринкомплексон экстрагируется раствором дифенилгуанидиния в инертном растворителе, что использовано для экстракционно-фотометрического определения фторид-иона. Ионы лантана или циркония образуют РЛК, содержание фторид-ион, а также арсеназо III или сульфохлорфенол S [81]. Фторид-ион сдвигает полосу светопоглощения комплексов в длинноволновую область. Согласно [81], фторид-ион является мостиковым атомом в двухъядерных комплексах.

Диазопроизводные хромотроповой кислоты образуют большую группу РЛК, применяющихся в аналитической химии [82]. Вторым лигандом служит обычно тартрат либо гидроксиламин. Молярные коэффициенты поглощения комплексов очень высокие (порядка $4 \cdot 10^4$), что позволяет определять весьма малые количества примеси металлов (преимущественно подгруппы ванадия).

Для аналитической химии тантала и ниобия большое значение имеют цветные реакции с многоатомными фенолами (пирокатехином, пирогаллолом, галловой кислотой, тайроном и др.). В кислой среде эти комплексанты дают окрашенные комплексы с танталом, а в слабощелочной — с ниобием [18, 41, 83]. Нами изучены причины столь различного поведения близких по свойствам элементов. Показано, что дифференцирующим лигандом для отличия тантала от ниобия в кислой среде является не многоатомный фенол, а третий компонент — щавелевая кислота, которая обычно вводится для удержания легкогидролизующихся элементов в растворе. Оказалось, что щавелевая кислота по-разному влияет на пирокатехинатные и пирогаллолатные комплек-

сы тантала и ниобия: разнолигандные комплексы тантала предполагаемого состава TaoxHoxR и $TaoxHoxR_2^{2-}$ (см. гл. 4) имеют характерную полосу светопоглощения в видимой части спектра, а пирогаллолатный (пирокатехинатный) комплекс ниобия разрушается, переходя в бесцветный оксалатный. Работы [84—86] послужили толчком к развитию химии разнолигандных комплексов тантала, ниобия и титана с двумя и более электроотрицательными лигандами. Один из них, как правило, дает с ионами металла бесцветные комплексы, образование которых предотвращает гидролитическое осаждение иона металла, а также используется для маскирования [87]. Методом ПМР обнаружены [88] оксалатно-пирокатехинатные комплексы германия $GeoxR_2^{2-}$ и $Ge(ox)_2R^{2-}$. Несмотря на малый ионный радиус (0,02 нм), разнолигандный комплекс с анионами щавелевой кислоты и морином или кверцетином дает ион B^{3+} [65]. Состав комплексов отвечает соотношению компонентов 1 : 1 : 1 при pH 2—4.

Для ионов редкоземельных элементов известны разнолигандные комплексы, содержащие анионы комплексонов, многоатомных фенолов (пирокатехина, пирогаллола, тайрона) или полифенолов (2,3-диоксинафталина) [89]. Место многоатомного фенола и полифенола в подобных комплексах может занимать бензоилацетон.

Устойчивы также РЛК, содержащие анионы различных α-аминокислот. Так, ионы меди (II) образуют комплексы состава CuH_2LA, где A^-— анион аминокислот, а H_2L^-— анион β-резорциловой кислоты. Из α-аминокислот изучены α-аланин, серин, валин, треонин, аспарагиновая кислота [90]. С одно- и двухзарядными анионами аскорбиновой кислоты, а также с однозарядными анионами аминокислот НА (глицина, аланина, серина, глутаминовой кислоты) по данным спектрофотометрии и pH-метрии получаются РЛК ионов никеля (II) $NiA(C_6H_7O_6)$ и $NiA(C_6H_6O_6)^-$ [91]. Термодинамические параметры многих галогенид- и псевдогалогенидсодержащих РЛК приведены в монографии [51].

1.7. Образование аддуктов

Под термином «аддукт» обычно понимают электронейтральный комплекс, состоящий из различных молекул, одна из которых является донором, а другая — акцептором электронов. Примером таких комплексов может быть аминотрифторид бора BF_3NH_3, синтезированный из BF_3 и NH_3 [92]. В состав аддуктов очень часто входят молекулы растворителя [93] или растворенного в инертном растворителе органического вещества, обладающего донорными атомами (O, N, P, S, Se и др.). Известны аддукты типа $MA_2 \cdot nB$, где M — Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}; A — моноанион ацетилацетона, бензоилацетона, дибензоилметана; B — молекулы тиокарбамида, фенилтиокарбамида, тиоацетамида или тиобензамида [94].

Методом ЭПР изучено влияние присоединения пиридина, пиперидина, дибутиламина, диоксана, метанола и октантиола к ацетилацетонату меди $Cu(AA)_2$ на структуру и устойчивость комплекса [95].

Выталкивание новым лигандом атома меди из плоскости комплекса понижает прочность связи металла с ацетилацетоном. Методом ЭПР исследовано также присоединение оснований (пиридина, пиперидина, диоксана, ДМСО, диметиламина, бром-, циан- и аминопиридинов, пиколина и др.) к *бис*-хелатам меди (II) с различными хелатными узлами: $(SS)_2$ — в диэтилдитиокарбамате Cu(ДТК)$_2$, $(NS)_2$ — в α-тиопиколиланилиде Cu(ТПА)$_2$, NO_2 — в фенилсалицилальдаминате Cu(ФСАМ)$_2$, $(OO)_2$ — в ацетилацетонате Cu(АА)$_2$, бензоилацетилацетонате Cu (БАА)$_2$, трифторацетилацетонате Cu(ТФАА)$_2$, гексафторацетилацетонате Cu (ГФАА)$_2$ [96]. В указанных системах наблюдалось ослабление связи меди с лигандами, координированными в экваториальной плоскости. Изучены аддукты внутрикомплексных соединений меди (II), ванадия (IV) и серебра (II) типа MA_2B, где А — ацетилацетон, дибензоилметан, теноилтрифторацетон, купферон, 8-оксихинолин, диметилглиоксим, диэтилдитиокарбаминат; лигандами выступают однозарядные бидентатные хелатообразующие анионы; В — основания с донорными атомами кислорода, азота, фосфора и серы, значения рK_a которых варьируют в широком интервале [97]. Изучены структурные изменения при образовании аддуктов. Показано, что нет принципиальной разницы между комплексообразованием и сольватацией центрального атома. Методом ЭПР определена устойчивость аддуктов хелатов меди (II) с пиридином, получающихся по реакции $CuA_2 + B \leftrightarrows CuA_2B$ [98]. Константа образования аддукта $K_{2\,1}$ зависит от природы лигандов А, расположенных в экваториальной плоскости, на что указывает уменьшение величин $K_{2\,1}$ в ряду Cu (O, O)$_2$ — —Cu (N, O)$_2$—Cu (S, S)$_2$. О формировании других аддуктов и их применении в аналитической химии сообщается в монографиях [1, 99].

1.8. Взаимное влияние лигандов в комплексных соединениях

Большинство работ по взаимному влиянию лигандов в координационной сфере посвящено закономерности трансвлияния, открытой И. И. Черняевым [4]. Она заключается в том, что в квадратных и октаэдрических комплексах типа MA_aB_b прочность связи с центральным ионом частицы В и ее подвижность в реакциях замещения зависит от природы лиганда А, находящегося в *транс*-положении по отношению к В. По величине оказываемого действия лиганды можно расположить в определенные ряды, последовательность в которых может меняться природой центрального атома. В порядке увеличения трансактивности для комплексов платины (II) лиганды располагаются в следующий ряд: $H_2O < NH_3$, $Py < Cl^- < Br^- < I^- < SCN^- < NO_2^- < C_nH_{2n}$.

Некоторые ненасыщенные лиганды, такие, как этилен и оксид углерода, оказывают весьма сильное трансвлияние. По мнению [4], лиганды с ярко выраженными π-акцепторными свойствами (фосфины, непредельные углеводороды, оксид углерода) склонны к образованию двойных связей металл — лиганд. Формирование σ-составляющей осуществляется по донорно-акцепторному механизму, а π-связи — в результате перекрывания подходящей по симметрии заполненной d-орби-

тали металла с вакантной орбиталью акцептора, т. е. образование такой связи сопровождается частичным переносом заряда с металла на лиганд, а σ-компоненты — переносом электрона с лиганда на металл. Поэтому часто подразделяют эффект трансвлияния на σ- и π-составляющие. По повышению σ-эффекта лиганды можно расположить в ряд: $C_2H_4 < OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < SCN^- <$ ДМСО $< PR_3 < H^-$ (ДМСО — диметилсульфоксид). Ряд лигандов с увеличивающимся π-эффектом имеет вид: $SCN^- < NO_2 < CO < C_2H_4$. Место лигандов в указанных рядах установлено на основании величин интегралов перекрывания между 6*p*-орбиталью платины и соответствующей *p*-валентной орбиталью лиганда (ряд σ-эффекта) или между $5d_\pi$-орбиталью платины и свободной π-разрыхляющей молекулярной орбиталью лиганда (для π-ряда).

Трансвлияние проявляется как в статическом, так и в кинетическом состоянии комплексов. Во втором случае его обычно называют трансэффектом. Проблемы взаимного влияния лигандов детально обсуждаются в монографиях [4, 100] и обзорах [5—9]. А. Т. Пилипенко, А. И. Зубенко и Л. И. Савранский [101] определяют устойчивость РЛК как разницу между полной энергией РЛК, рассчитанной методом МО ЛКАО ССП и полученной по аддитивной схеме из полных энергий однороднолигандных комплексов.

Важный вклад в теорию взаимного влияния лигандов в РЛК внес К. Б. Яцимирский [5, 6, 102]. Кроме трансвлияния, открытого И. И. Черняевым, и цисвлияния, описанного А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным [4], он рассматривает третий вид взаимного влияния лигандов в РЛК — ненаправленное, кулоновское взаимодействие. Анализируя присоединение лиганда А к группе МВ, где В — лиганд, влияние которого оценивается, К. Б. Яцимирский рассчитал величину взаимодействия орбиталей металла и лигандов по σ- и π-типам для фрагмента молекулы ВМА, находящегося в экваториальной плоскости *XY*. Расчет изменения энергии орбиталей металла под влиянием лигандов показал, что лиганд В ослабляет связь металла с лигандом А, причем тем больше, чем ковалентнее связь *М*—В. Однако π-акцепторные лиганды понижают энергию орбиталей, локализованных преимущественно на атоме металла, и связь *М*—А может становиться даже прочнее. Этим объясняется присоединение лигандов к комплексам, содержащим группы CO, CN^-, PR_3 и другие π-акцепторные лиганды.

Расчет параметров взаимодействия орбиталей металла и лигандов, находящихся в экваториальной области, по σ- и π-типам показал, что трансвлияние должно быть выражено значительно сильнее, чем цисвлияние, потому что в первом случае количество общих орбиталей лигандов и металла в два раза больше, чем во втором. Ненаправленный, кулоновский тип взаимодействия центрального атома и лиганда проявляется тем сильнее, чем выше эффективные заряды на компонентах. Между тем лиганды, образующие ковалентную связь с металлом, понижают его эффективный заряд из-за чего уменьшается склонность присоединения новых лигандов, особенно по связям ионного типа.

Электростатическое отталкивание лигандов в отличие от кулоновского взаимодействия металл — лиганд носит направленный ха-

рактер и проявляется преимущественно в *цис*-положении. Силы отталкивания лигандов в *транс*-положении почти не проявляются, так как частицы находятся на достаточно большом удалении. Кроме того, на их взаимодействии сказывается наличие экранирующего слоя из электронных орбиталей атома металла.

К. Б. Яцимирский и Ю. И. Братушко показали [103], что увеличение доли влияния третьего типа взаимодействия — кулоновского — следует ожидать в низкосимметричных комплексах. Оно может передаваться любыми орбиталями металла. Особенно широко распространены низкосимметричные комплексы среди биокомплексов, дополнительная устойчивость которых может повышаться за счет водородных связей.

Рассматривая вопросы преимущественного направления взаимного влияния лигандов в октаэдрических, квадратных и бипирамидальных комплексах как переходных, так и непереходных элементов, В. И. Нефедов [104] установил, что в таких процессах определяющую роль играют природа центрального атома и электронная конфигурация комплекса. В связи с наметившейся в последнее время тенденцией объяснения взаимным влиянием лигандов слишком многих явлений и фактов, чем это можно аргументированно обосновать, он предлагает ограничить область применения понятия «взаимное влияние лигандов» и считать, что взаимное влияние лигандов проявляется в изменении связей $M—X_i$ или лиганда X_i в основном состоянии свободной молекулы или изолированной в кристалле группы $[MX_1...X_i...X_n]^{k\pm}$ при замене одного или более лигандов X—L, но не влияет на координационное число атома M и эффективное количество электронов, участвующих в σ-связях атома M. Предполагается, что лиганды X соединены обычными химическими связями только с атомом M.

В рамки приведенного определения некоторые виды взаимного влияния лигандов, такие, как активирование одного лиганда другим при формировании координационной сферы за счет водородных связей, могут выпасть из определения взаимно влияющих друг на друга лигандов, несмотря на то что энергия водородной связи между ними может быть значительной, соизмеримой с энергиями связей металл — лиганд.

Во взаимном влиянии лигандов в соединениях переходных и непереходных элементов важную роль играет индуктивный эффект [105—107]. Замена лиганда X в комплексе MX_n более ковалентным лигандом L обычно ослабляет все другие связи MX_i, причем переходные и непереходные элементы ведут себя по-разному. Для соединений переходных элементов в высших степенях окисления введение более ковалентного σ-лиганда обычно ослабляет *транс*-связь, а для соединений непереходных элементов — *цис*-связь. В частности, длина связи Nb—F в NbF_6^- заметно короче (0,185 нм), чем в $NbOF_5^{2-}$ (0,206 нм для *транс*- и 0,177 нм для *цис*-положения). Длины связей Mo —F в MoF_6 и $KMoOF_5$ соответственно равны 0,181; 0,203 (транс) и 0,187 нм (цис).

Преимущественное направление индуктивного эффекта в комплексах MX_5L^{k-}, где L образует ковалентную σ-связь M—L, σ- и π-связь M≡L, донорно-акцепторную связь M←L, определяется природой

центрального атома. Если М — переходной элемент, а L — ковалентный лиганд или слабый донор, то ионность связи М—Х в MX_5L^{k-} характеризуется неравенством транс > цис, транс > цис и цис > > транс для М—L, М≡L и М←L соответственно, что согласуется с результатами, полученными для комплексов MX_5 с конфигурацией тригональной бипирамиды. Введение более ковалентного лиганда L в экваториальную плоскость упрочняет аксиальную связь больше, чем экваториальную, если М — непереходный элемент. Для ионов переходных металлов наблюдается обратная зависимость.

Н. А. Попов [108] для корректного описания взаимного влияния лигандов рекомендует применять метод канонических молекулярных орбиталей. При этом значение имеет не только то, что центральный атом является переходным или непереходным, но и количество электронов на *d*-оболочке переходных элементов. Хотя в большинстве случаев квантовохимическое рассмотрение взаимного влияния лигандов носит качественный характер, тем не менее данные [109] подтверждают преимущественную транснаправленность влияния (ослабления или упрочения).

На формирование координационной сферы РЛК и взаимное влияние лигандов решающее влияние оказывает среда, которая к тому же может активно участвовать в процессе. Так, Ю. А. Буслаев и Ю. В. Кокунов [110] описали новый тип превращений в координационной сфере, названный ими реакцией с дислокацией лиганда. Он заключается в превращении нейтральных фторидных комплексов вольфрама, ниобия и тантала с кислородсодержащим органическим лигандом в присутствии аминов в анионные. При этом происходит кислотная диссоциация молекулярного лиганда ROH или гидроксильной группы этиленгликоля, сопровождающаяся образованием σ-связи между атомом металла и атомом кислорода ацидолиганда, причем последний переходит в экваториальную плоскость октаэдра, а один из *цис*-атомов фтора — в *транс*-положение к лиганду, соединенному короткой связью с центральным атомом. В оксихинолинатном комплексе ванадия переход сольватирующей молекулы спирта (например, бутанола) в лиганд RO^- сопровождается значительными изменениями спектров поглощения, что использовано для повышения специфичности при определении ванадия. При маскировании железа пирофосфатом реакции на ванадий мешают только медь, молибден и вольфрам [83, с. 282].

Исследование спектров ПМР растворов $VO\Gamma_4^-$ (Г = F, Cl) и $VOCl_3$ с CH_3OH и C_2H_5OH в ацетонитриле или четыреххлористом углероде показало, что в зависимости от соотношения ROH : V возможно образование VOOR, $VO(OR)_2$ и $VO(OR)_3$. Растворы $VOCl_4^-$ и ROH в ацетонитриле содержат алкоксикомплексы с различной степенью замещения атомов хлора [111]. Этиловый спирт (вероятно, в виде этилат-ионов) вытесняет роданид-ион из координационной сферы диантипирилметанроданидных комплексов титана, железа и циркония [1].

Совместимости различных лигандов в координационной сфере посвящены многие исследования. Йоргенсеном [1, 4] распространены основные положения концепции мягких и жестких кислот и оснований

на процессы формирования РЛК. В соответствии с ними жесткие лиганды имеют тенденцию группироваться в координационной сфере совместно с жесткими, а мягкие — с мягкими. Это направление развито К. Б. Яцимирским [102], установившим, что с усилением мягкости лигандов повышается их способность к взаимному влиянию. Условия применимости концепции мягких и жестких кислот и оснований Льюиса к равновесиям в растворах комплексных соединений с однородной и разнородной координационными сферами рассмотрены Я. Д. Фридманом [112]. Им же разработана концепция внутримолекулярных потенциалов [23], которые определяются как стандартные свободные энергии формирования частиц M, X и L в растворе, в котором они дают комплекс MX_jL_i. При образовании последнего дополнительно модифицируется валентное состояние иона металла и лигандов. Оно заключается в изменении напряженности силового поля реагирующих частиц, что подтверждается корреляцией между логарифмом констант устойчивости РЛК одновалентной меди и окислительно-восстановительными потенциалами систем.

Для оценки относительной устойчивости РЛК Я. Д. Фридман и сотрудники широко используют величину так называемой «константы сопропорционирования» реакций типа $j/mMX_m + i/mML_m \leftrightarrows MX_jL_i$. Она показывает, во сколько раз константа устойчивости РЛК отличается от среднего геометрического из констант устойчивости однородных соединений. Последнее характеризует статистический фактор устойчивости разнолигандного комплекса. К. Б. Яцимирский показал [6], что совместимость лигандов во внутренней сфере определяется природой центрального атома и типом химической связи металл — лиганд. Лиганды с выраженной ковалентностью донорно-акцепторного типа трудно совмещаются с другими лигандами; лиганды, образующие обратные π-связи, как правило, облегчают присоединение других лигандов. Например, логарифм константы сопропорционирования хлоридно-бромидного, хлоридно-иодидного и бромидно-иодидного комплексов ртути (II) равны соответственно 1,9; 1,4 и 1,3 (логарифм константы статистического распределения равен 0,6), в то время как соответствующие величины для иодидно-роданидного, иодидно-цианидного и бромидно-цианидного (или роданидного) комплексов составляют —1,0; —0,9 и 0.

Причины такой несовместимости заключаются в следующем. При образовании лигандом ковалентной связи с атомом металла его орбитали становятся антисвязывающими и их энергия повышается. Поэтому взаимодействие этих орбиталей с орбиталями других лигандов слабее. Кроме того, увеличение ковалентности связи понижает эффективный положительный заряд на металле. Несовместимость лигандов также имеет место, если они оба образуют ковалентные связи. Так, логарифм константы сопропорционирования роданидно-цианидного комплекса ртути равен —0,39 [113].

Величину совместимости (или несовместимости) лигандов в РЛК MA_aB_b, где $a + b = N = \text{const}$, можно определить сопоставлением фактической константы устойчивости РЛК с константой устойчивости «статистического» комплекса [114]. Последнюю рассчитывают по урав-

нению

$$\lg \beta_{ab}^{\text{ст}} = \frac{a \lg \beta_{\text{NO}} + b \lg \beta_{\text{ON}}}{a + b} + \lg \frac{N!}{a!\, b!}.$$

Помимо приведенных работ имеется несколько обзоров, посвященных взаимному влиянию лигандов в соединениях определенного класса, позволивших Ю. Н. Кукушкину [115] отметить большое сходство диалкилсульфоксидных и этиленовых комплексов платины (II). Введение в координационную сферу комплекса платины (II) трансактивного лиганда вызывает перераспределение электронной плотности на атомах. При этом меняются такие свойства комплексов, как кислотно-основные характеристики, термодинамическая устойчивость и способность к полярографическому восстановлению [116]. Взаимное влияние лигандов в нитрозокомплексах рутения (III) и осмия (III) описано в обзоре [117].

Взаимное влияние лигандов рассмотрено с позиций метода молекулярных орбиталей как задачи теории электронно-колебательного взаимодействия [118]. На примере σ-связанных октаэдрических комплексов переходных и непереходных элементов показано, что такой подход позволяет объяснить особенности явления в комплексах разных типов и при различной степени окисления центрального атома.

ГЛАВА 2

МЕЖЛИГАНДНЫЕ СВЯЗИ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

2.1. Межмолекулярные силы.

Как между одинаковыми, так и между различными молекулами действуют силы притяжения, так называемые силы Ван дер Ваальса. Прямым доказательством их проявления служит способность веществ переходить из газовой в жидкую и твердую фазы. Однако в конденсированном состоянии вещества обладают фиксированной плотностью. Ее наличие означает, что силы притяжения при достижении молекулами определенного расстояния уравновешиваются силами отталкивания. Равновесные расстояния между молекулами отвечают минимуму потенциальной энергии системы и в несколько раз превышают межатомные расстояния в молекулах. Поэтому и энергия взаимодействия между молекулами обычно находится в пределах 5—50 кДж/моль, в то время как энергия атом-атомного взаимодействия составляет 100—500 кДж/моль.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить теплота испарения жидкостей $\Delta H_{исп}$. Ее значения для аргона, метана, этана, этилового спирта и воды соответственно равны 7,607; 8,197; 14,63; 38,58 и 40,66 кДж/моль [119]. Большие отличия сопоставляемых величин указывают на существование различных типов взаимодействия между молекулами. За счет водородных связей ОН...О величина $\Delta H_{исп}$ этилового спирта и воды значительно больше, чем этана, хотя размеры молекул сравниваемых веществ близки. Энергию межмолекулярного взаимодействия, как показывают квантовохимические расчеты [120—122], составляют ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия. Их целесообразно обсудить отдельно, потому что вандерваальсовские силы существенно не изменяют электронное строение соударяющихся молекул. Именно последняя характеристика не позволяет отнести рассматриваемые продукты межмолекулярного взаимодействия к химическим соединениям.

Согласно Кизому [123], энергию ориентационного диполь-дипольного взаимодействия можно оценить из уравнения

$$U_0 = -0,667\mu r^{-6}k^{-1}T^{-1},$$

где μ — дипольный момент молекулы; r — расстояние между молекулами; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура, а

также из соотношения

$$U_0 = -RT(\varepsilon - 1)(\varepsilon - n^2)/\varepsilon(n^2 + 2).$$

в котором R — газовая постоянная, равная 8,31441 Дж/моль · T^{-1}; ε — диэлектрическая проницаемость; n — показатель преломления среды.

Известно, что электронейтральная молекула своим диполем может наводить индуцированный диполь в неполярной молекуле. Согласно Дебаю, энергия индукционного взаимодействия

$$U_{и} = -2\alpha\mu^6 r^{-6},$$

где α — поляризуемость неполярной молекулы. Индукционное взаимодействие играет заметную роль в комплексообразовании молекул, содержащих π-связи. Индукционным взаимодействием можно объяснить частичную экстракцию щавелевой кислоты бензолом. Оно вносит дополнительный вклад во взаимодействие двух различных лигандов в координационной сфере разнолигандного комплекса, в котором основным видом лиганд-лигандного взаимодействия является образование водородной связи. Примером индукционного взаимодействия может служить взаимное растворение ацетона ($\mu = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$Кл · м) и четыреххлористого углерода ($\mu = 0$).

Как видно из приведенных формул, энергия ориентационного и индукционного взаимодействий убывает в шестой степени при увеличении расстояния между молекулами. Эту убыль частично компенсирует уменьшение сил отталкивания, вызванного кулоновским взаимодействием электронов, находящихся на заполненных орбиталях соседних молекул, а также взаимным отталкиванием положительно заряженных атомных ядер.

Лондон с помощью квантовой механики, изучая силы притяжения между неполярными молекулами, выяснил, что возможна корреляция во флуктуациях электронных координат соседних молекул [119, 120]. При этом потенциальная энергия системы понижается на величину

$$U_{д} = -1{,}5\alpha_1\alpha_2/(I_1 + I_2)\, r^6,$$

где α_1, α_2 — поляризуемость взаимодействующих молекул с потенциалами ионизации I_1 и I_2. Средняя (по различным направлениям) поляризуемость связана с молекулярной рефракцией $R_м$ уравнением

$$R_м = {}^4/_9\pi N\alpha$$

(N—число Авогадро). Лондоновские силы часто называют дисперсионными, потому что поляризуемость тесно связана с коэффициентом преломления света и характеризует способность вещества к рассеиванию (дисперсии) света. Молекулярная рефракция связана с коэффициентом преломления n зависимостью

$$R_м = (n^2 - 1)\, M/(n^2 + 2)\, d,$$

где M — молекулярная масса; d — плотность. Следует отметить универсальность дисперсионного взаимодействия: оно проявляется между любыми молекулами — неполярными, дипольными и ионными. В частности, важный вклад вносят дисперсионные силы в устойчивость даже ионных решеток [123]. Как видно из приведенной формулы, энергия

дисперсионного взаимодействия возрастает (со знаком минус) для систем, содержащих компоненты с низкими потенциалами ионизации.

Очень важное свойство дисперсионных сил — их быстрый рост с увеличением размеров взаимодействующих молекул. Как указывалось выше, при переходе от метана к этану теплота испарения изменяется от 8,20 до 14,63 кДж/моль, т. е. увеличивается почти в два раза. Неудивительны поэтому результаты расчетов вкладов различных составляющих в устойчивость таких крупных молекул, как ДНК [120]. Согласно этим расчетам, вклад дисперсионного взаимодействия в устойчивость ДНК соизмерим с вкладом от водородных связей или ион-ионного (кулоновского) взаимодействия противоположно заряженных фрагментов $HN^{+}...^{-}OOC$. Увеличением абсолютного значения (знак минус в формуле указывает на стабилизацию системы) энергии дисперсионного взаимодействия объясняется постепенное повышение температур кипения и плавления в гомологических рядах углеводородов, аминов, кетонов, спиртов, кислот и других классов органических соединений.

Большой вклад дисперсионного взаимодействия в межмолекулярное взаимодействие крупных молекул обусловлен тем, что их электронные системы подстраиваются одна к другой так, чтобы длина мгновенно осциллирующего диполя становилась достаточной для проявления электростатического взаимодействия по всей длине молекул. Это взаимодействие, названное Лондоном униполярным, приобретает решающее значение для устойчивости не только таких образований, как молекула ДНК, но и некоторых категорий коллоидных систем, и для стабилизации комплексов частицами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Известна, в частности, стабилизация бинарных и разнолигандных комплексов неионогенными ПАВ [124].

Различные типы межмолекулярного взаимодействия органических красителей с молекулами растворителей по-разному влияют на электронные спектры [125]. Тот факт, что характеристики последних часто коррелируют с диэлектрической постоянной растворителя, подтверждает электрическую природу рассматриваемых взаимодействий. Влияние полевого межмолекулярного взаимодействия в растворах на спектры молекул можно оценить с помощью потенциала парных взаимодействий Кизома — Дебая — Лондона [126].

В литературе по молекулярным и разнолигандным комплексам, а также при описании устойчивости и других характеристик биологических систем хорошо известны такие понятия, как стэкинг-взаимодействие, стэкинг-эффект и гидрофобное взаимодействие. Под первыми двумя терминами понимают взаимодействие между стопкообразно или штабелеобразно расположенными молекулами на вандерваальсовских расстояниях друг от друга (0,3—0,5 нм). При описании факторов устойчивости некоторых видов коллоидов или влияния последних на солюбилизацию малорастворимых соединений, довольно распространен термин гидрофобное взаимодействие. Все три термина характеризуют суммарное проявление сил Ван дер Ваальса. Гидрофобный эффект практически полностью обусловлен униполярным (дисперсионным) взаимодействием.

Таким образом, природа всех трех составляющих компонентов ван-дерваальсовских сил (ориентационных, индукционных и дисперсионных) является общей. Это — электростатические дальнодействующие силы. Как по энергии, так и по масштабам изменения электронной структуры объединяемых молекул рассматриваемые силы обычно слабее других видов межмолекулярного взаимодействия, например электроно-донорно-акцепторных (ЭДА) молекулярных комплексов. Поэтому последние целесообразно рассмотреть отдельно.

2.2. Электроно-донорно-акцепторные двухцентровые межлигандные связи

Трудно найти область физической органической химии, которая развивалась бы столь быстрыми темпами, как ЭДА комплексы [127—130]. По количеству атомов, принимающих участие во взаимодействии, донорно-акцепторные межлигандные связи (МС) делятся на двух- и трехцентровые. Условно к двухцентровым можно отнести МС, образуемые π-системами ароматических или иных ненасыщенных углеводородов, а к трехцентровым — Н-связи. При формировании двухцентровой МС перенос электрона осуществляется от донора к акцептору, в то время как образование межлигандной Н-связи часто сопровождается повышением отрицательного заряда на обоих лигандах.

В случае двухцентровой донорно-акцепторной МС один из атомов является донором электронов, а второй должен иметь вакантные низко расположенные по энергии орбитали. Донорами обычно служат атомы с несвязывающей парой электронов (n) и молекулы, имеющие электроны на π-орбиталях. Акцепторами выступают вакантные σ-, π- или d-орбитали одного из лигандов. Необходимое условие образования связей — перекрывание донорной и акцепторной орбиталей. Величина перекрывания зависит от расстояния между атомами, степени диффузности соответствующих орбиталей и разницы их энергетических уровней. Чем ниже по энергии расположена вакантная орбиталь одного лиганда (акцептора) и чем выше по энергии находится уровень орбитали донора, тем лучше условия для перекрывания орбиталей и тем прочнее МС [131].

На основе расчетов электронной структуры полуэмпирическим методом МО ЛКАО в приближении ППДП определены условия образования МС и ее вклад в термодинамическую устойчивость планарных комплексов $PtCl_3L$, где L — NO^+, CO, CN^-, NO_2^-, CH_3^-, Cl^-, OH^-, H^-, C_2H_4, NH_3, H_2O. Наибольшее перекрывание орбиталей наблюдается для атомов углерода группы CO или CN^-. Как следует из расчетов, в координационной сфере комплекса возможно донорно-акцепторное взаимодействие и между двумя одинаковыми лигандами, если последние обладают и донорными, и акцепторными свойствами. Так, возможно перекрывание орбиталей двух лигандов CN^-, находящихся не только в *цис*-, но даже в *транс*-положении в координационной сфере платины (II) [131]. В комплексах типа $Pt(CN)_3L$ [132] донорно-акцепторное взаимодействие понижается в ряду лигандов $CO \geqslant CN^- > NO^+ > Cl^- > NH_3 > H_2O$. Первые три лиганда образуют донорно-акцеп-

торную связь как акцепторы электронов. Частичный перенос заряда возможен здесь на их π-разрыхляющие орбитали. Перенос заряда возможен как с неподеленной пары, так и с орбиталей, участвующих в формировании связи с ионом металла в комплексе.

Результаты квантовохимических расчетов [131, 132] показывают, что энергии донорно-акцепторного взаимодействия между лигандами невелики. Поэтому возникает вопрос, насколько они могут повлиять на термодинамическую устойчивость РЛК. Естественно, вклад донорно-акцепторного взаимодействия в устойчивость РЛК будет проявляться в первую очередь для лигандов, расположенных в *цис*-положении. Кроме того, такой вклад зависит от природы лигандов. Для связей $NH_3—Cl^-$ и $C_2H_4—Cl^-$ он незначителен (соответственно 0,7 и 0,2 % энергии связи $Pt—Cl^-$), в то время как для ДМСО—Cl составляет уже 7,5 % энергии связи $Pt—Cl^-$, что может вызвать доминирование РЛК по сравнению с бинарными комплексами.

Рассмотренное лиганд-лигандное взаимодействие относится только к координационной сфере РЛК, так как в отсутствие центрального атома для описанных систем таким взаимодействием можно пренебречь. Однако при большей энергии донорно-акцепторного взаимодействия следует рассматривать участие в комплексообразовании готовых лигандных ассоциатов (молекулярных комплексов). Об их появлении свидетельствует полоса поглощения в ультрафиолетовой или видимой области спектра, энергия (частота) которой зависит от разности энергетических уровней акцептора и донора.

Предложены количественные соотношения между частотой максимума светопоглощения, связанного с переносом заряда $\nu_{п.з}$, потенциалом ионизации донора I и сродством акцептора к электрону E, например:

$$h\nu_{п.з} = I - E - W, \qquad (2.1)$$

где W — энергия диссоциации возбужденного состояния комплекса переноса заряда [127].

На положение полосы переноса заряда лиганд-лигандного ассоциата влияет природа растворителя, который по-разному сольватирует как межлигандный комплекс, так и продукты его диссоциации. Дифференцирующее действие растворителя обычно вызвано различием дипольного момента ассоциата и его компонентов. Следует ожидать, что любой реагент, связывающий растворитель, будет способствовать повышению выхода молекулярного комплекса. Реагентом, понижающим активность растворителя, может быть один из компонентов межлигандного ассоциата.

В качестве примера рассмотрим образование ЭДА комплексов, получаемых из серной кислоты (акцептора электронов) и ароматических электронодоноров: бензола (I = 9,25 эВ), толуола (8,82 эВ), *м*-ксилола (8,56 эВ) и мезитилена (8,39 эВ) [133]. Наиболее длинноволновые полосы электронных спектров (π — π-переходы) углеводородов характеризуются максимумами соответственно при 39100, 38300, 37800 и 37400 см$^{-1}$. В 14—17 М водных растворах серной кислоты они батохромно сдвинуты в среднем на 2860 см$^{-1}$ (35 нм). Мы специально

выбрали именно этот пример, так как ассоциаты данного типа, как будет показано, принимают участие в образовании металлсодержащих РЛК. Устойчивость ассоциатов определяется степенью переноса электрона с одной из разрыхляющих орбиталей углеводорода на наиболее низко расположенную вакантную молекулярную орбиталь атома серы гидросульфат-иона или молекулы серной кислоты. Перенос облегчен тем, что гидратная оболочка гидросульфат-иона в 14—17 М растворе серной кислоты не сплошная.

Решающую роль снятия сольватной оболочки с молекул компонентов в увеличении выхода ЭДА-комплекса подтверждают результаты изучения зависимости растворимости бензола, толуола и *м*-ксилола от концентрации серной кислоты (табл. 2.1), из которых видно, что при увеличении концентрации серной кислоты всего в полтора раза концентрация углеводородов в ней повышается более чем в 30 раз.

Таблица 2.1. **Растворимость (моль/л) бензола, толуола и *м*-ксилола в зависимости от концентрации серной кислоты при 18 °С**

$[H_2SO_4]$, моль/л	$[C_6H_6]\cdot 10^2$	$[C_6H_5CH_3]\cdot 10^2$	$[C_6H_4(CH_3)_2]\times 10^2$
10	0,05	0,26	0,63
11	0,07	0,35	1,02
12	0,11	0,56	1,48
13	0,24	0,95	2,97
14	0,51	2,49	7,40
15	1,96	8,40	26,30

Данные табл. 2.1 указывают на зависимость термодинамической устойчивости межлигандного ассоциата $H_2SO_4 \cdot ArH$ от потенциала ионизации электронодонора. При одной и той же концентрации акцептора электронов концентрация ассоциата заметно растет в ряду бензол < толуол < *м*-ксилол, т. е. в ряду уменьшения потенциала ионизации.

Для выявления факторов, влияющих на термодинамическую устойчивость металлсодержащих разнолигандных комплексов, необходимо выяснить, будет ли последняя зависеть от потенциала ионизации донорного лиганда и снятия гидратной оболочки у компонентов, т. е. от факторов, обусловливающих термодинамическую устойчивость лиганд-лигандных ассоциатов, являющихся комплексами переноса заряда. Для ответа на поставленные вопросы рассмотрим комплексообразование титана (IV) с парами лигандов ArH — HSO_4^- где ArH — бензол, толуол, *м*-ксилол или мезитилен. Кроме того, изучение комплексообразования в данных системах помогло бы установить природу окрашенных комплексов, содержащих фенолы, в концентрированной серной кислоте [134]. Учитывая, что кислотная диссоциация фенолов в сильнокислой среде подавлена, окрашенные комплексы, получаемые в концентрированной серной кислоте, могут быть π-комплексами, аналогичными тем, которые дают тригалогениды сурьмы с ароматическими углеводородами [128]. С некоторыми углеводородами подобные комплексы дает четыреххлористый титан. Комплексы галогенидов металлов с π-донорами довольно распространены [126, 128, 130, 135].

Титан (IV) в 13—16 М растворе серной кислоты в присутствии ароматических углеводородов образует окрашенные комплексы, обладающие собственными полосами поглощения в более длинноволновой

области спектра, чем углеводороды при той же концентрации серной кислоты. Как видно из рис. 2.1 (кривые *4—7*), максимумы полос поглощения комплексов с мезитиленом, *м*-ксилолом, толуолом и бензолом находятся соответственно при 23750, 24340, 25500 и 26900 $см^{-1}$. Их зависимость от потенциала ионизации углеводородов показывает, что кривые *4—7* являются полосами переноса заряда.

Как уже говорилось, образованию молекулярных комплексов в водных растворах способствует снятие гидратных оболочек у донора и акцептора. Этот фактор устойчивости действует и при формировании РЛК, содержащих лиганды с межлигандной донорно-акцепторной связью (рис. 2.2). Окрашенные комплексы титана предполагаемого состава $Ti(HSO_4)_6ArH^{2-}$ получаются только при $[H_2SO_4] \geqslant 13$—

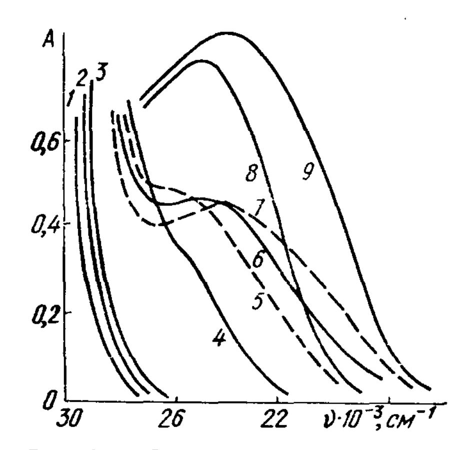


Рис. 2.1. Спектры поглощения толуола (*1*), *м*-ксилола (*2*) и мезитилена (*3*), а также комплексов титана с бензолом (*4*), толуолом (*5*), *м*-ксилолом (*6*), мезитиленом (*7*), фенолом (*8*) и пирокатехином (*9*) в 16 М растворе серной кислоты ($l = 1$ см)

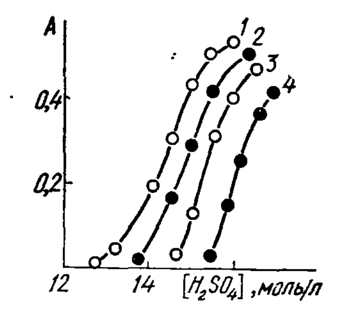


Рис. 2.2. Зависимость оптической плотности комплексов титана с мезитиленом (*1*), *м*-ксилолом (*2*), толуолом (*3*) и бензолом (*4*) от концентрации серной кислоты при 417 нм ($l = 1$ см)

16 моль/л. Необходимость создания таких высоких концентраций серной кислоты нельзя объяснить переводом титана в определенную форму сульфатного или гидросульфатного комплекса, так как максимальное координационное число по сульфат- или дисульфат-ионам достигается уже в 8 М серной кислоте [136]. Напрашивается вывод, что необходимость высоких концентраций серной кислоты при образовании комплексов $Ti(HSO_4)_6ArH^{2-}$ вызвана предварительным снятием гидратных оболочек с ионов HSO_4^- и $Ti(HSO_4)_6^{2-}$, вступающих в контакт с молекулой углеводорода. РЛК образуются по двум схемам:

$$Ti(HSO_4)_6^{2-} + ArH \rightleftarrows Ti(HSO_4)_6ArH^{2-}, \quad (2.2)$$

$$Ti(HSO_4)_6^{2-} + HSO_4 \cdot ArH^- \rightleftarrows Ti(HSO_4)_6ArH^{2-} + HSO_4^-. \quad (2.3)$$

Возможность реализации схемы (2.2) обусловлена тем, что сродство к электрону лигандов HSO_4^-, находящихся в координационной сфере комплекса, выше по сравнению со свободным анионом HSO_4^-. Другими словами, молекуле углеводорода легче образовать донорно-акцепторную

связь с атомом серы закомплексованного дисульфат-иона, чем свободного, так как с первого часть заряда перенесена на *d*-орбитали титана (IV). Реальна и схема (2.3), так как при концентрациях серной кислоты, необходимых для образования РЛК (см. рис. 2.2), углеводород практически полностью связан в ЭДА-комплекс (см. табл. 2.1)

Наличие межмолекулярных связей ArH—HSO_4^- в РЛК подтверждается большими значениями полуширин спектральных полос (см гл. 4), а также анализом зависимости устойчивости РЛК от концентрации ArH, H_2SO_4 и величины *I* углеводородов. Обычно устойчивость комплексов металлов с электронным строением d^0 понижается при уменьшении потенциала ионизации лигандов (например, в ряду F^- — — Cl^- — Br^- — I^-). Изучение влияния концентрации серной кислоты на образование РЛК показало (см. рис. 2.2), что устойчивость комплексов $Ti(HSO_4)_6ArH^{2-}$ возрастает в ряду бензол — толуол — *м*-ксилол — мезитилен, т. е. в ряду устойчивости межлигандных ассоциатов ArH → HSO_4^-, а не в ряду повышения редокс-потенциалов лигандов. Более того, величина потенциала ионизации углеводородов в приведенном ряду уменьшается. Следовательно, основным фактором стабилизации РЛК, содержащих ДАМС, является прочность данной связи, которая в свою очередь зависит от потенциала ионизации одного лиганда (донора электронов) и сродства к электрону другого.

Введение в ароматическое кольцо OH-групп снижает потенциал ионизации, как видно на примере ряда бензол — фенол — пирокатехин (9, 25; 8,50 и 8,14 эВ) [137]. В связи с этим целесообразно сопоставить положение полос поглощения комплексов титана с фенолом, пирокатехином, а также *м*-ксилолом (I = 8,56 эВ) и мезитиленом (I = = 8,39 эВ). Из рис. 2.1 (кривые *6—9*) видно, что положение максимумов полос светопоглощения удовлетворительно соответствует величинам потенциалов ионизации π-доноров. Полученные данные позволяют считать, что окрашенные комплексы фенола с титаном (и другими металлами) в концентрированных растворах серной кислоты имеют ту же природу, что и комплексы титана с ароматическими углеводородами.

Обращение рядов устойчивости комплексов $Ti(HSO_4)_6ArH^{2-}$ по сравнению с обычно наблюдаемыми зависимостями устойчивости комплексов металлов с электронной конфигурацией d^0 показывает, что молекулы углеводородов не входят во внутреннюю сферу комплексов. Следовательно, полосы светопоглощения (см. рис. 2.1, кривые *4—7*) характеризуют перенос заряда ArH → HSO_4^-, а не ArH → Ti (IV). Перенос электрона осуществляется с одной из трех $\pi^{разр}$-орбиталей ArH на вакантную *d*-орбиталь атома серы закомплексованного гидросульфат-иона, находящегося во внутренней сфере комплекса. Батохромное смещение полос, вызванное титаном (IV), можно объяснить повышением сродства к электрону связанного в комплекс гидросульфат-иона по сравнению с гидросульфат-ионом в ассоциате ArH · HSO_4^-.

Прочность ЭДА-комплексов обычно соотносят с величиной их дипольных моментов [128]. Последние, как правило, выше суммы дипольных моментов донора и акцептора. Такой результат достигается за счет электронного переноса донор — акцептор. Количество перенесен-

ного σ-заряда можно рассчитать при условии, что известны длина связи донор — акцептор $r_{ДА}$ и дипольный момент ЭДА-комплекса $\mu_{ДА}$:

$$\sigma = \mu_{ДА}/er_{ДА},$$

где $e = 4,80298 \cdot 10^{-10}$ см$^{3/2}$ · с$^{-1}$. Этой величиной непосредственно определяется энтальпия образования ΔH, а следовательно, и термодинамическая устойчивость ЭДА-комплексов. Соответствующая зависимость [128] имеет вид (кДж/моль)

$$-\Delta H = 148\mu_{ДА}/er_{ДА}.$$

Значения $r_{ДА}$ обычно получают при помощи рентгеноструктурного анализа ЭДА-комплексов, выделенных в твердом виде. Отклонения от приведенного уравнения возможны для слишком слабых комплексов, так как основной вклад в устойчивость комплекса вносят дисперсионные силы. При слишком большом переносе заряда отклонение возможно из-за наложения кулоновского взаимодействия.

Следует иметь в виду, что электронные спектры, а также данные о соотношении величины полуширины длинноволновых полос светопоглощения реагента и комплекса дают информацию о таких структурных характеристиках разнолигандных комплексов, как их ближайшее окружение. Хорошо известно, что величина полуширины полосы $\pi - \pi^*$-переходов ароматических углеводородов обладает крайне малыми значениями (сотни обратных сантиметров). Из рис. 2.1 видно, что связывание углеводородов в разнолигандные комплексы сопровождается большим уширением полос переноса заряда, что свидетельствует о значительном различии в энергии поглощающих свет частиц. Такую картину можно объяснить тем, что часть закомплексованных молекул углеводородов участвует в дополнительных процессах, сопровождаемых переносом заряда. Поскольку свободных, не связанных в РЛК гидросульфат-ионов имеется избыток, то они сольватируют молекулы закомплексованного электронодонора, создавая перенос заряда в РЛК:

$$Ti \leftarrow (HSO_4)_6 \leftarrow C_6H_{6-n}(CH_3)_n \rightarrow HSO_4^-$$

Внутренняя сфера	Внешняя сфера	Сольватная сфера

Различие в обменных взаимодействиях молекул, расположенных во внешней и сольватной сферах, как раз и должно приводить к столь большому уширению полос переноса заряда, характеризующих образование РЛК. Кроме того, как будет показано в гл. 4, гидросульфат-ионы внутренней сферы также принимают участие в образовании водородных связей, что может способствовать уширению полосы.

2.3. Влияние природы акцептора на положение полосы переноса заряда и прочность ЭДА-комплексов

Как видно из формулы (2.1), положение полосы переноса заряда зависит не только от потенциала ионизации донора, но и от величины сродства акцептора к электрону E — энергии, которая выделяется при

присоединении дополнительного электрона к любому атому, иону или молекуле. Учитывая, что присоединение электрона к атому или молекуле является процессом, противоположным отрыву электронов, знак сродства будет противоположен знаку потенциала ионизации *I*. Последний берется всегда со знаком плюс, следовательно, *E* всегда имеет знак минус. Сродство атома к электрону численно равно потенциалу ионизации соответствующего аниона, образующегося после присоединения электрона к атому. Применение на практике формулы (2.1) для расчета положения полосы переноса заряда сопряжено с трудностями, так как точное значение *E* известно для очень небольшого числа веществ [138]. Кроме того, точность определений *E* обычно недостаточно высокая, потому что они, как правило, косвенные.

Использование потенциалов ионизации элементов для определения акцепторных свойств таких лигандов, как кислородсодержащие анионы кислот, неприемлемо. Окислительно-восстановительный потенциал одного и того же элемента при повышении степени окисления может не только увеличиваться, но и понижаться. Известно, например, уменьшение окислительной способности анионов кислородсодержащих кислот галогенов по мере повышения степени окисления галогенов. При увеличении сродства к электрону акцепторного лиганда следует ожидать смещения полос электронного спектра электронодонора в сторону бóльших частот и снижения их интенсивности в связи с понижением электронной плотности на орбитали донора в основном положении. Подобное смещение удалось наблюдать для электронных полос пирокатехина и фенола (рис. 2.3) в ряду акцепторов $Cl^- < H_2PO_4^- < ClO_4^- \leqslant HSO_4^-$ [139], полностью совпадающим с рядом кислот по их способности к парамагнитному смещению сигналов нелабильных фенольных протонов. Гидратация молекул фенолов, как видно из сопоставления спектров *1* и *6* на рис. 2.3, *б*, не сопровождается заметным переносом заряда. Она приводит только к усреднению по энергии различных электронно-колебательных уровней фенолов. Последний результат представляется закономерным, потому что в процессах сольватации проявляются обычно силы Ван дер Ваальса, что заметно не изменяет электронную структуру сольватируемой и сольватирующих молекул. Приведенные спектрофотометрические исследования показывают также, что дегидратация молекул донора не приводит к состоянию, близкому к их состоянию в газовой фазе.

Энергию донорно-акцепторного межмолекулярного взаимодействия можно рассчитать методами квантовой химии [122], например методом молекулярных орбиталей (МО), которые находят по уравнениям самосогласованного поля (ССП) или уравнениям Хартри — Фока — Рутана. В рамках приближения ССП энергию межмолекулярного взаимодействия можно вычислить из уравнения

$$U = U_{AB} - U_A - U_B,$$

где члены правой части являются соответственно хартри-фоковскими энергиями супермолекулы АВ и изолированных компонентов А и В. Значения *U* уточняются корреляционными поправками и затем разделяются на составляющие: электростатическую, обменную, индукцион-

ную (поляризационную) и энергию переноса заряда. Последнюю находят как разность $U - (U_{эл} + E_{обм} + E_{инд})$.

Трудности приложения квантовохимических расчетов к реальным системам обусловлены тем, что многие молекулы акцептора уже представляют собой сложные системы комплексов переноса заряда, энергия взаимодействия в которых намного превышает энергию взаимодействия рассматриваемых выше молекулярных комплексов, содержащих анионы кислородных кислот и фенолы. Известно, в частности, что в анионах ClO_4^-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ наблюдается перенос заряда от атомов

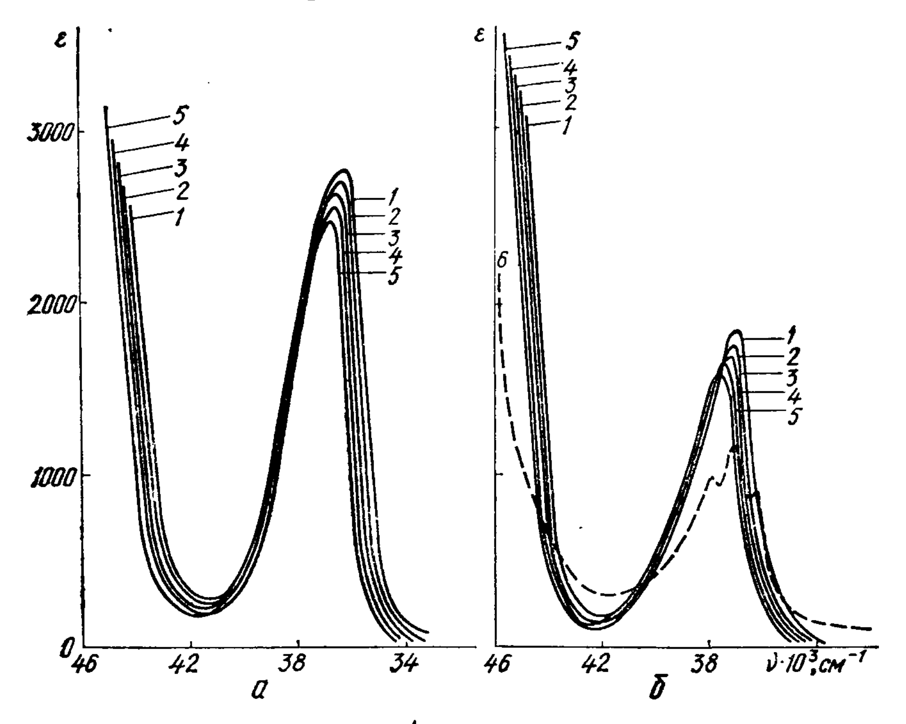


Рис. 2.3. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-4}$ М растворов пирокатехина (*а*) и фенола (*б*) в воде (*1*) и 8 М растворах HCl (*2*), H_3PO_4 (*3*), $HClO_4$ (*4*) и H_2SO_4 (*5*).
Кривая *6* — спектр фенола в газовой фазе при 40 °С

кислорода к атомам хлора (VII), серы (VI) и фосфора (V) [35]. Полосы переноса заряда приведенных анионов кислот находятся в дальней ультрафиолетовой области.

2.4. Участие донорно-акцепторных ассоциатов в образовании разнолигандных комплексов

Разнолигандные комплексы, в которых лиганды содержат донорно-акцепторные связи, могут быть двух типов: оба лиганда входят во внутреннюю сферу А — М — Д; один из лигандов находится во внутренней, а второй — во внешней сфере М — А ... Д. Они получаются

присоединением готового межлигандного ассоциата к иону металла

$$\mathrm{M} + \text{Д} \ldots \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{M}\begin{matrix} \diagup \text{Д} \\ \vdots \\ \diagdown \mathrm{A} \end{matrix} \tag{2.4}$$

$$\mathrm{M} + \text{Д} \ldots \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{M} - \mathrm{A} \ldots \text{Д}, \tag{2.5}$$

или образованием донорно-акцепторной межлигандной связи непосредственно в координационной сфере комплекса, например

$$\mathrm{M}\text{Д} + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{M}\begin{matrix} \diagup \text{Д} \\ \vdots \\ \diagdown \mathrm{A} \end{matrix} \tag{2.6}$$

$$\mathrm{M}\text{Д} + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{M} - \text{Д} \ldots \mathrm{A}. \tag{2.7}$$

Функции присоединяющегося лиганда может выполнять и донорная часть ассоциата, как это видно из уравнений (2.2) и (2.3) для систем титан (IV) — серная кислота — ароматический углеводород. Расчеты показывают, что механизмы формирования РЛК типа (2.4) и (2.5) наблюдаются в системах, в которых отсутствуют бинарные комплексы типа МД.

При обсуждении возможных путей образования РЛК необходимо учитывать изменение электронного строения как донора, так и акцептора при формировании МС. Следует ожидать, что в результате переноса заряда Д → А комплексообразующие свойства донора по отношению к иону металла уменьшатся, а акцептора — возрастут, особенно в случае центральных атомов, дающих преимущественно ионные связи с лигандами. Такое явление наблюдается в системах титан (IV) — пирокатехин (пирогаллол) — хлорная кислота. В сильнокислой среде, например при $[H^+] = 3$ моль/л, титан (IV) не дает бинарных комплексов ни с многоатомным фенолом (рис. 2.4), ни с перхлорат-ионом [140, 141]. Перхлоратные комплексы титана (IV) не образуются даже в 10 М хлорной кислоте, растворах перхлората натрия или их смесей. Однако РЛК состава $Ti\,(ClO_4 \cdot H_2R)^{3+}$ и $Ti\,(ClO_4 \cdot H_2R)_2^{2+}$ (в зависимости от концентрации пирокатехина H_2R) получаются уже при $[HClO_4] > 5$ моль/л (см. рис. 2.4). В этих условиях, как будет показано ниже методом ЯМР, пирокатехин связан в ассоциат $H_2R \cdot ClO_4^-$, электронодонором в котором выступает пирокатехин. Как видно из кривых *1—3* (см. рис. 2.4), пирокатехинатные комплексы, содержащие пирокатехин в анионном состоянии, при $[H^+] > 3$ моль/л практически не обра-

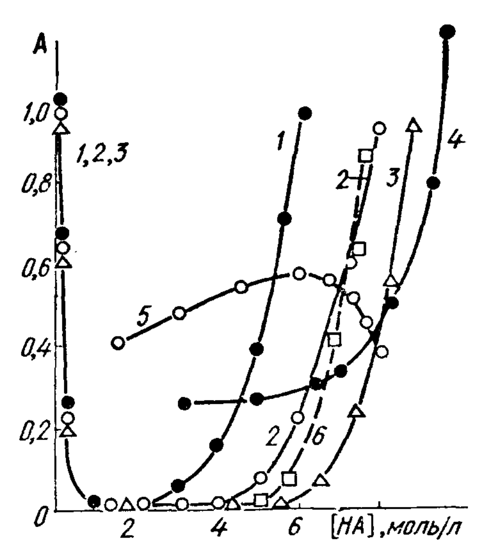


Рис. 2.4. Зависимость оптической плотности пирокатехинатных (*1—5*) и фенолятного (*6*) комплексов титана от концентрации H_2SO_4 (*1*, *6*), $HClO_4$ (*2*), HCl (*3*), CH_3COOH (*4*) и H_3PO_4 (*5*) ($C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_2R} = 0,2$ моль/л; $\lambda = 400$ нм; $l = 1,0$ см)

Таблица 2.2. **Участие комплексов переноса заряда $H_2R \rightarrow ClO_4^-$ и $H_2R \rightarrow \dot{H}SO_4^-$ в образовании РЛК титана (IV) при $C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л**

Комплекс	Условия опытов	Константа равновесия
	Ассоциат $H_2R \cdot ClO_4^-$	
$Ti\ (ClO_4 \cdot H_2R)_2^{2+}$	$[HClO_4] = 5$ моль/л; $[H_2R] = 0{,}1$—$0{,}8$ моль/л; $a_{H^+} = 29{,}0$ моль/л	$[Ti\ (ClO_4 \cdot H_2R)_2^{2+}]/a_{Ti^{4+}}[ClO_4 \cdot H_2R^-]^2 = (2{,}7 \pm 0{,}5) \cdot 10^8$
$Ti\ (ClO_4)_2^{2+}$	$[HClO_4] = 5$ моль/л	$[Ti\ (ClO_4)_2^{2+}]/a_{Ti^{4+}}a^2_{ClO_4^-} \sim 0$
$Ti\ (H_2R)_2^{4+}$	4M $HClO_4$ или 5 M HCl; $[H_2R] = 0{,}1$—$0{,}8$ моль/л	$[Ti\ (H_2R)_2^{4+}]/a_{Ti^{4+}}[H_2R] \sim 0$
	Ассоциат $H_2R \cdot HSO_4^-$	
$Ti\ (HSO_4)_4\ (HSO_4 \cdot H_2R)_2^{2-}$	5 M H_2SO_4; $[H_2R] = 0{,}1$—$0{,}8$ моль/л	$[Ti\ (HSO_4)_4\ (HSO_4 \cdot H_2R)_2^{2-}]/a_{Ti^{4+}}[HSO_4 \cdot H_2R^-]^2 > 10^6$
$TiO\ (HR)_2SO_4^{2-}$	2 M H_2SO_4; $[H_2R] = 0{,}1$—$0{,}6$ моль/л	$[TiO\ (HR)_2SO_4^{2-}]/a_{TiO^{2+}}a^2_{HR^-} = (4{,}9 \pm 0{,}5) \cdot 10^{20}$
$TiO\ (HR)_2$	2 M $HClO_4$; $[H_2R] = 0{,}1$—$0{,}6$ моль/л	$[TiO\ (HR)_2]/a_{TiO^{2+}}a^2_{HR^-} = (9{,}2 \pm 0{,}5) \cdot 10^{18}$

вуются из-за малых значений констант диссоциации H_2R ($k_1 = 3,0 \times 10^{-10}$; $k_2 = 1,0 \cdot 10^{-13}$ [142]).

Комплексообразующие свойства перхлорат-иона, связанного в ассоциат с молекулой пирокатехина, улучшаются в такой мере, что устойчивость доминирующего РЛК $Ti(ClO_4 \cdot H_2R)_2^{2+}$ повышается более чем на три порядка по сравнению с устойчивостью соответствующих бинарных комплексов $Ti\,(H_2R)_2^{4+}$ и $Ti\,(ClO_4)_2^{2+}$, которые не удалось получить и поэтому константа их устойчивости приравнена нулю

Таблица 2.3. **Химические сдвиги нелабильных протонов пирокатехина и уксусной кислоты при комплексообразовании с титаном ($C_{H_2R} = 0,2$, $C_{Ti} = 1$ моль/л: $T = 300$ K)**

Среда	δ_{H_2R}, м. д.		$\delta_{CH_3COO^-}$, м. д.	
	Без Ti	С Ti	Без Ti	С Ti
D_2O	7,16	7,57	—	—
8 М HCl	7,86	8,28	—	—
8 М H_3PO_4	7,97	8,43	—	—
8 М $HClO_4$	8,13	8,62	—	—
8 М H_2SO_4	8,36	8,98	—	—
1 М H_2ox	5,49	5,93	—	—
1 М CH_3COOH	5,20	—	—	—
8 М CH_3COOH	6,02	8,62	2,07	2,35
10 М CH_3COOH	6,45	8,93	2,06	2,45
1 М CH_3COONH_4	5,24	—	—	—

(табл. 2.2). Приведенные результаты однозначно указывают на то, что в формировании РЛК принимает участие ассоциат $H_2R \rightarrow ClO_4^-$, а не отдельные его компоненты, т. е. процесс соответствует схемам (2.4) или (2.5). Учитывая, что нейтральная молекула пирокатехина, не связанная в лиганд-лигандный ассоциат с ионами титана (IV), комплексов не дает (см. рис. 2.4; почти отсутствует оптическая плотность при $[H^+] = 2—3$ моль/л), поэтому есть все основания считать, что после переноса части электронной плотности на перхлорат-ион (атом хлора) молекула пирокатехина тем более не может координироваться к атому металла. Следовательно, РЛК должны иметь строение, зависящее от $[H_2R]$:

OH_2 … Cl … Ti … $Cl \leftarrow H_2R$ … OH_2 и $(H_2O)_4Ti$ … Cl …

На основании спектров ПМР (табл. 2.3) устойчивость лиганд-лигандных ассоциатов и соответствующих им РЛК возрастает в ряду $HCl < H_3PO_4 < HClO_4 \leqslant H_2SO_4$ [139]. Поэтому можно считать, что аналогично системе титан (IV) — хлорная кислота — пирокатехин в

образовании комплекса $Ti(SO_4)_{6-n} (HSO_4 \cdot H_2R)_n^{2-}$ принимает участие межлигандный ассоциат $H_2R \rightarrow HSO_4^-$. Из табл. 2.2 видно, что наличие межлигандной связи в сульфатно-пирокатехинатном комплексе повышает его свободную энергию более чем на шесть порядков по сравнению с пирокатехинатным комплексом $Ti(H_2R)_2^{4+}$. Судя по сдвигу спектров ПМР, в системе титан (IV) — пирокатехин — соляная кислота также образуется комплекс типа $TiCl_m (H_2R)_n^{(m-4)-}$. Устойчивость его, как видно из спектрофотометрических измерений (см. рис. 2.4), меньше, чем у комплексов, получаемых в хлорной и серной кислотах.

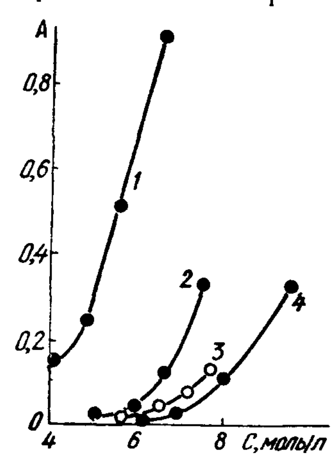


Рис. 2.5. Зависимость оптической плотности пирокатехинатных (1, 2, 4) и фенолятного (3) комплексов титана от концентрации HSO_4^- (1, 3), ClO_4^- (2) и Cl^- (4) ($[H^+] = 4$, $C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_2R} = 0,2$ моль/л; $\lambda = 400$ нм; $l = 1,0$ см).

При изучении комплексообразования с участием высокозарядных ионов металлов часто возникает проблема характеристики состояния центрального атома. Под этим обычно понимают не только степень гидролиза, величину заряда, закомплексованность и фактор полимеризации в исходных растворах, но также наличие и количество оксо- и гидроксогрупп, координируемых центральным атомом в комплексах с интересующими нас лигандами [143]. Для решения поставленной задачи необходимо рассчитать константы равновесия с учетом констант устойчивости гидроксокомплексов и других констант равновесия, определяющих концентрацию компонентов, входящих в уравнения материального баланса. Одним из этапов выполнения указанной задачи может быть исследование равновесий при постоянной концентрации лигандов и переменной концентрации (активности) H^+-ионов. Например, для расчета равновесий, приведенных в табл. 2.2, необходимо установить, входит центральный атом титана в комплекс в виде Ti^{4+} или в виде $Ti(OH)_2^{2+}$, $TiOH^{3+}$. Сопоставление рис. 2.5 и 2.4 однозначно свидетельствует о том, что центральный атом в окрашенных комплексах меньше гидролизован, чем в $Ti(OH)_2^{2+}$, т. е. в форме, доминирующей при $C_{H^+} = 1$—8 моль/л в отсутствие комплексообразующих лигандов. Изучение влияния активности ионов водорода на концентрацию РЛК показывает, что центральный атом находится в комплексах в виде Ti^{4+}.

2.5. Информация о донорно-акцепторном взаимодействии в разнолигандных комплексах, получаемая из анализа электронных спектров

Обзор термодинамических характеристик большого количества молекулярных комплексов, устойчивость которых определяется донорно-акцепторным взаимодействием, показывает [128], что их свободная

энергия, как правило, невелика и часто не превышает 10 кДж. Однако данные табл. 2.2 свидетельствуют о сравнительно большом вкладе лиганд-лигандного взаимодействия в устойчивость (свободную энергию) разнолигандных комплексов. Возникают вопросы, чем, во-первых, обусловлены довольно высокие значения констант образования перхлоратно- и гидросульфатно-пирокатехинатных комплексов титана (IV), которые превышают средние значения констант равновесия многих молекулярных комплексов, приведенных в работе [128]. Во-вторых, почему отсутствуют комплексы непосредственного переноса заряда $H_2R \rightarrow Ti^{4+}$ (или $H_2R \rightarrow \rightarrow TiO^{2+}$). Ответить на поставленные вопросы постараемся на основе той информации, которую можно получить из всестороннего анализа электронных спектров РЛК.

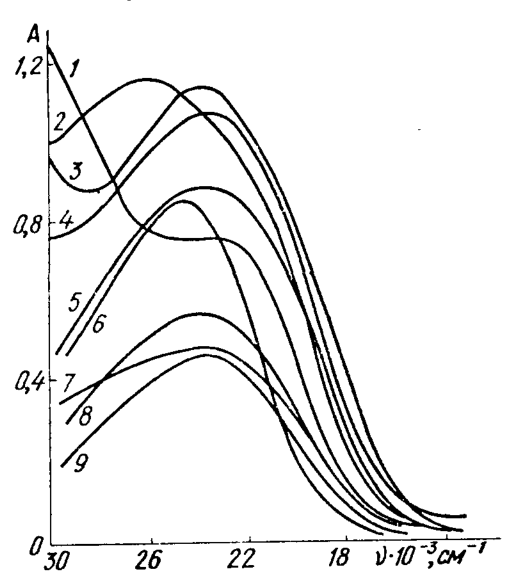


Рис. 2.6. Спектры поглощения пирокатехинатных (*1—5*, *7—9*) и фенолятного (*6*) комплексов титана:

1 — pH 1,2; *2* — 9,6 М CH_3COOH; *3* — 8,9 М HCl; *4* — 7,2 М $HClO_4$; *5* — 5,6 М H_2SO_4; *6* — 7,3 М H_2SO_4; *7* — 3 М H_3PO_4; *8* — 6 М H_3PO_4; *9*. — 7,6 М H_3PO_4

На рис. 2.6 представлены электронные спектры большинства разнолигандных комплексов титана (IV), для которых известны значения химических сдвигов нелабильных протонов ядра пирокатехина и уксусной кислоты (см. табл. 2.3). Такое рассмотрение нескольких свойств одних и тех же комплексов позволяет более однозначно трактовать аргументы как одного, так и другого метода. Из рис. 2.3 видно, что наиболее длинноволновые полосы светопоглощения молекулярных форм пирокатехина и фенола, а также их ассоциатов с анионами некоторых кислот находятся в области 35 000—40 000 $см^{-1}$, т. е. комплексы не поглощают свет в той области спектра, в которой находятся полосы разнолигандных комплексов титана (IV). Поэтому можно считать, что все спектры комплексов на рис. 2.6 являются полосами переноса заряда.

При изучении влияния кислотности среды на состав образующихся комплексов установлено (см. рис. 2.4), что природа разнолигандных комплексов (см. рис. 2.6) различна. При малой концентрации ионов H^+ (см. рис. 2.6, кривые *1*, *2*, *7—9*) получаются пирокатехинатные комплексы, в состав которых многоатомный фенол входит в виде анионов (в чем можно убедиться, исследуя влияние pH на светопоглощение), а также РЛК, содержащие многоатомный фенол в виде недиссоциированной молекулы (кривые *3—6*).

Обращает внимание слишком большое уширение спектральных полос РЛК по сравнению с шириной полос лиганд-лигандных ассоциатов. Полуширины полос $H_2R \rightarrow HSO_4^-$ и $Ti\,(HSO_4)_6\,(H_2R)_2^{2-}$ составляют соответственно 2,72 · 10^3 (см. рис. 2.3, кривая *5*) и 9,60 · 10^3 $см^{-1}$.

Такое значительное уширение полосы обусловлено водородными межлигандными связями (см. гл. 4). В таком случае межлигандные водородные связи должны меньше проявиться у фенола, чем у пирокатехина. Экспериментальные данные подтвердили это предположение. Уширение полосы переноса заряда у гидросульфатно-фенолятного ассоциата при связывании последнего в РЛК значительно меньше. Так, полуширина полосы ассоциата $C_6H_5OH \cdot HSO_4^-$ равна 3,12 · 10^3 (см. рис. 2, 3, кривая *5*), комплекса $Ti(HSO_4)_6(C_6H_5OH)_2^{2-}$ — 7,83 × × 10^3 см$^{-1}$ (см. рис. 2.6, кривая *6*). Сопоставление последней величины с аналогичной характеристикой сульфатно-пирокатехинатного комплекса титана (9,60 · 10^3 см$^{-1}$) указывает на участие ОН-групп фенолов в образовании межлигандных связей.

Значение полученных результатов трудно переоценить. Во-первых, показано, что донорно-акцепторное лиганд-лигандное взаимодействие может накладываться на взаимодействие, вызванное межлигандными водородными связями. Во-вторых, образованием межлигандных водородных связей, помимо двухцентровых связей переноса заряда, можно объяснить повышенную устойчивость комплексов, содержащих донорно-акцепторную связь. Примеры такой стабилизации приведены в табл. 2.2. В-третьих, формирование межлигандных Н-связей в разнолигандных комплексах обычно сопровождается уширением полос в электронных спектрах. Применение обратной связи в последнем суждении может оказаться ценным для выяснения структурных и термодинамических свойств разнолигандных комплексов.

В состав комплексов, получающихся при относительно малых концентрациях H^+-ионов, например рН 1 (см. рис. 2.4, кривая *1*), или в ацетатно-пирокатехинатных (кривая *2*) и фосфатно-пирокатехинатных (кривые *7*—*9*) комплексах многоатомный фенол входит в виде анионов. Такое заключение сделано на основании характера влияния рН на выход РЛК.

Наибольший интерес для применения в аналитической химии из приведенных представляют пирокатехинатно-фосфатные комплексы титана. По-видимому, их состав отвечает формуле $Ti(HPO_4)_2(HR)_2^{2-}$. Как показывают спектры поглощения, могут образоваться РЛК и иного состава. Их ценность заключается в том, что они содержат фосфатный лиганд, который используется для маскировки многих металлов в фотометрических методах анализа. Фосфорная кислота как маскирующий реагент имеет преимущества, так как фосфатные комплексы большинства ионов металлов бесцветны.

Учитывая значительное уширение полос светопоглощения при переходе от ассоциата $H_2R \cdot H_3PO_4$ (полуширина полосы 2,72 · 10^3 см$^{-1}$, см. рис. 2.3) к фосфатно-пирокатехинатным комплексам титана (полуширина полосы 9,68 · 10^3 см$^{-1}$, см. рис. 2.6), можно сделать вывод, что основным фактором устойчивости этих РЛК являются лиганд-лигандные Н-связи.

2.6. Водородные связи между лигандами в отсутствие центрального атома

Системы с водородной связью изучены (и продолжают изучаться) теоретически и экспериментально [120—122, 126, 128, 144—151]. В связи с многоплановостью проблемы внутри- и межмолекулярных водородных связей мы ограничимся рассмотрением некоторых общих закономерностей формирования водородных связей между лигандами, которые могут входить в состав комплексов главным образом разнолигандных.

Способность различных лигандов к формированию Н-связи зависит от протонодонорных свойств групп X — H и электронодонорной характеристики атома Y в фрагментах X — H... Y. Протонодонорная способность групп X — H в однородных соединениях понижается в рядах N — H > P — H; O — H > S — H > Se — H; F — H > Cl — — H > Br — H > I — H; F — H > O — H > N — H; Cl — H > > S — H > P — H. В таких направлениях уменьшаются способности атомов Y присоединять протоны [147]. Водородные атомы, соединенные с углеродом, образуют, как правило, слабые водородные связи [148, 152].

Водородную связь X—H...Y называют обычной, если $r_{HY} < r^0_H + r^0_Y$, и сильной, если $r_{HY} \gg r^0_H + r^0_Y$ и $r_{XY} < r^0_X + r^0_Y$, где через r^0 обозначены вандерваальсовские радиусы [121]. Кроме данного критерия можно сформулировать еще экспериментальные признаки наличия водородных связей.

1. Волновые числа валентных колебаний XH уменьшаются по сравнению со свободными молекулами [121, 145, 149]. Например, волновые числа валентных колебаний групп OH изопропилового и 1,1-диметилэтилового (триметилкарбинола) спиртов в растворах CCl_4 (в отсутствие Н-связей) составляют 3626 и 3594 $см^{-1}$, а при добавлении к этим растворам ацетонитрила полосы смещаются соответственно до 3555 и 3484 $см^{-1}$. Большая величина смещения волновых чисел валентных колебаний OH-групп наблюдается и для фенолов. Так, при добавлении ацетонитрила к раствору фенола в четыреххлористом углероде ν_{OH} смещается от 3610 до 3402 $см^{-1}$. Величина $\Delta\nu_{OH}$ коррелирует со значением энтальпии молекулярного комплекса [149].

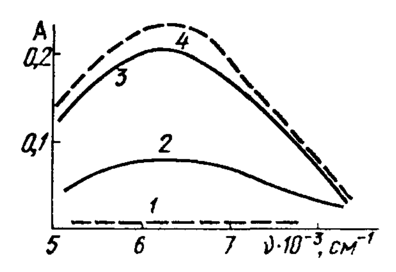


Рис. 2.7. ИК-Спектры растворов H_2ox (1), H_2R (2), их смеси (3) и смеси NH_4Hox и H_2R (4) при концентрации всех компонентов 0,4 моль/л (l = 1 см)

2. При образовании Н-связи полярность связей X—H возрастает, что приводит к повышению дипольных моментов по сравнению с ожидаемыми на основании схемы векторного сложения [121, с. 306—343; 128], причем величина положительного заряда на протоне увеличивается. В свою очередь, повышается отрицательный заряд на атоме X.

3. С возрастанием дипольного момента повышается интенсивность линий ИК-спектров. Так, для системы щавелевая кислота — пирокатехин интенсивность полос обертонных колебаний OH-групп пирока-

техина в водных растворах увеличивается более чем в два раза в присутствии щавелевой кислоты или ее солей (рис. 2.7).

Изучено влияние кислотности среды (концентрации HCl), ионного состояния щавелевой кислоты и концентрации обоих компонентов на интенсивность полос. Результаты этих исследований, а также построение изомолярных серий указывают на образование ассоциата $H_2ox \cdot \cdot H_2R$. Попытки рассчитать константу устойчивости ассоциата по полученным данным не дали положительных результатов, так как оба компонента вступают в реакции полимеризации (образование самоассоциатов). Кроме того, истинная интенсивность спектральных полос частично искажается из-за непостоянства показателя преломления раствора при изменении концентрации компонентов. Величина ошибки может быть оценена по оптической плотности при частичной замене одного из компонентов третьим, индифферентным, веществом, добавки которого создают в растворе такой же показатель преломления, как в бинарной (исследуемой) системе [145].

2.7. Квантовохимическое изучение водородной связи

Современное состояние квантовохимической теории водородной связи рассматривается во многих обзорах [120—122, 126, 144, 153]. Специалисты по теории водородной связи В. П. Булычев и Н. Д. Соколов формулируют основные задачи квантовохимического описания систем с Н-связями следующим образом [144, с. 10—29]:

1. Определение потенциальной энергии систем как функции междерных расстояний и нахождение равновесной конфигурации;

2. Установление свойств молекул при образовании ими Н-связи (геометрических параметров, дипольных моментов, частот и интенсивностей колебаний), а также расчет распределения электронной плотности;

3. Выявление сравнительной роли отдельных факторов в том или ином проявлении Н-связи.

В настоящее время для расчета параметров Н-связей применяются полуэмпирические методы полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП), частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП); неэмпирические подходы с использованием метода самосогласованного поля (ССП); неэмпирические варианты, основанные на теории возмущений [153]. В случае методов ППДП и ЧПДП обычно принимают во внимание ближайший фрагмент молекулярного комплекса, а значительно большую часть уравнений самосогласованного поля отбрасывают (приравнивают нулю). Такой подход для расчета энергии взаимодействий больших молекул заведомо таит в себе ошибки, обусловленные трудностями учета индукционных сдвигов. Как будет показано методом ЯМР, индукционный сдвиг заряда по цепи связей служит основой изучения межмолекулярного взаимодействия.

К более точному совпадению рассчитанной энергии взаимодействия с экспериментальными данными приводят неэмпирические методы

ССП, в которых учитываются все электроны. К этим методам предъявляются очень высокие требования в отношении точности расчетов, потому что энергия Н-связи весьма мала по отношению к общей электронной энергии комплекса. Для не очень большого числа атомов супермолекулы (молекулярного комплекса), например $H_2O...H_2O$, $HF...$ $...HF$, $NH_3...NH_3$, $H_2O...HNH_2$, вычисленные значения энергии взаимодействия методом ССП с применением различных базисов отличаются от экспериментальных в среднем не более чем на 50 % [122].

Методы расчета, основанные на теории возмущений при описании свойств Н-связей, применяются реже. Энергию взаимодействия определяют не как разность двух больших чисел, а непосредственно. Положительные стороны этих методов заключаются в наглядности, потому что чаще всего здесь рассчитывают отдельные составляющие энергии взаимодействия — электростатическую, обменную и индукционную. В некоторых случаях, например для димера воды, результаты методов ССП и теории возмущений совпадают. Недостатком теории возмущений при расчете энергии водородных связей являются трудности учета изменения электронного строения компонентов при их взаимодействии. В работе [154] этот недостаток пытаются устранить введением поправок на электронную корреляцию. Величина поправки зависит от природы ассоциатов. Для Н-связанных молекул, имеющих неподеленные электронные пары (NH_3, OH_2, HF с NH_3, OH_2, HF) и характеризующихся энергией взаимодействия от 13 ($NH_3...NH_3$) до 51 кДж/моль ($NH_3...HF$) учет члена электронной корреляции повышает энергию взаимодействия на 4—5 кДж/моль. На столько же увеличивается прочность связей супермолекул, образованных электронодефицитными молекулами LiH, BeH_2 и BH_3, энергия взаимодействия которых изменяется от 38 ($BH_3...BH_3$) до 207 кДж/моль ($LiH...BH_3$).

Намного большее значение приобретает вклад электронной корреляции для супермолекул, содержащих электронодефицитные молекулы с несвязанными парами электронов. К таким Н-комплексам относятся супермолекулы LiH, BeH_2 и BH_3 с NH_3, OH_2 и HF, энергия взаимодействия которых изменяется от 38 ($BH_3...OH_2$) до 108 кДж/моль ($LiH...NH_3$). Величина электронной корреляции варьирует от 6 ($LiH...LiH$) до 74 кДж/моль ($BH_3...BH_3$).

Мы привели основные результаты расчетов не столько для демонстрации возможностей того или иного метода, сколько для оценки величин энергий межмолекулярного взаимодействия. К сожалению, многоатомные (и многоэлектронные) лиганды, наиболее перспективные для применения в аналитической химии, пока мало изучаются методами квантовой химии.

2.8. Применение спектрофотометрических данных для изучения состава и устойчивости Н-связанных лиганд-лигандных ассоциатов

Современное состояние теории электронных спектров систем с водородными связями освещено в работах [144, с. 30—49]. В настоящее время квантовохимические расчеты позволяют в ряде случаев пред-

сказать направление сдвига электронной полосы при образовании Н-связи, оценить ее энергию, а следовательно, величину такого смещения. Однако примеров хорошего совпадения результатов расчета и экспериментальных данных пока мало и относятся они в основном к системам малых молекул типа формальдегид — HOR ($R = H, CH_3, NH_2$, OH, F) ацетон — вода, мочевина — вода и др.

В расшифровке электронных спектров высокомолекулярных протонодонора и протоноакцептора помогают результаты других методов исследования, в первую очередь ЯМР, с помощью которых можно определить изменение электронного экранирования обоих компонен-

Таблица 2.4. **Значения молярных коэффициентов светопоглощения щавелевой кислоты, фенола и их ассоциатов в 1 М растворе HCl**

ε	λ, нм										
	225	230	240	250	260	265	270	275	280	285	300
H_2ox	69	48	46	45	42	37	31	23	19	17	0,8
C_6H_5OH	1880	430	96	327	944	1360	1550	1270	557	94	2
$C_6H_5OH \cdot H_2ox$	3270	970	513	694	1480	1920	2470	2030	983	205	13

тов молекулярного комплекса при образовании Н-связи. Если молекулы до формирования межлигандной Н-связи находились в свободном состоянии, т. е. не входили в иные Н-связанные ассоциаты, то при образовании Н-связи они приобретают дополнительный электрический заряд. Связывающий протон, наоборот, становится более электроположительным.

Электронные спектры Н-ассоциатов обусловлены электронными переходами из основного в возбужденное состояние с соблюдением принципа Франка — Кондона [35]. Положение и интенсивность максимумов на кривой светопоглощения изменяются в случае Н-связей, но, как правило, не очень сильно. Частотный сдвиг соответствует разности энергий Н-связи в основном (U°) и возбужденном (U^*) состояниях. При $U^\circ < U^*$ имеет место красное смещение, а при $U^\circ > U^*$ — голубое. Согласно данным [121, с. 503—567], ассоциаты ароматических гидрокси- или аминопроизводных с различными акцепторами протонов характеризуются состоянием $U^* > U^\circ$, поэтому можно ожидать батохромного смещения электронной полосы многоатомных фенолов при их ассоциации с карбоновыми кислотами.

Вместе с тем карбоновые кислоты, обладая лабильными протонами, также могут играть роль протонодонора, вследствие чего в электронных спектрах ассоциата может наблюдаться и гипсохромное смещение. Экспериментальные результаты (табл. 2.4) подтверждают оба предположения. Электронный спектр ассоциата фенола и щавелевой кислоты отличается от спектров компонентов не только интенсивностью, но и частотными характеристиками. Молярный коэффициент светопоглощения основной полосы ассоциата в области максимума (270 нм) больше, чем у компонентов, в полтора раза. Такого повышения следовало ожидать в связи с увеличением электронного заряда за счет переноса

заряда с атома водорода на π-систему кольца фенола. Разложение спектрального контура ассоциата на индивидуальные полосы показало, что в низко- и высокочастотном участках спектра появляются полосы, отсутствующие в спектрах фенола и щавелевой кислоты. Их можно использовать для изучения равновесия

$$C_6H_5OH + H_2ox \rightleftarrows C_6H_5OH \cdot H_2ox. \quad (2.8)$$

Данные для расчета константы равновесия (2.8) приведены в табл. 2.5

$$K_p = [C_6H_5OH \cdot H_2ox]/[C_6H_5OH]\,[H_2ox] = 2{,}51 \pm 0{,}13.$$

Концентрацию ассоциата определяли по светопоглощению [17, с. 138] при длине волны 310 нм, при которой каждый из компонентов в отдельности практически не поглощает свет. Знание K_p ассоциата

Таблица 2.5. **Расчет константы равновесия образования щавелевокисло-фенолятного ассоциата в 1 М растворе HCl при 293 К ($C_{C_6H_5OH}$ = 0,3 моль/л)**

C_{H_2ox}, моль/л	$A_{310 нм}$	$[H_2ox \cdot C_6H_5OH]$, моль/л	$[H_2ox]$, моль/л	$[C_6H_5OH]$, моль/л	K_p
0,05	0,122	0,022	0,028	0,278	2,77
0,10	0,220	0,039	0,061	0,261	2,44
0,15	0,311	0,055	0,095	0,245	2,38
0,20	0,390	0,074	0,126	0,226	2,56
0,30	0,509	0,096	0,204	0,204	2,38

позволило рассчитать истинный электронный спектр $C_6H_5OH \cdot H_2ox$ (см. табл. 2.4, последняя строка). Эти исследования свидетельствуют о том, что для получения истинных спектров лиганд-лигандных ассоциатов необходимо учитывать константы устойчивости последних.

Использование K_p для расчета свободной энергии щавелевокисло-фенолятного ассоциата по уравнению $\Delta G = -RT \ln K_p$ дало ΔG = 1,43 кДж/моль. Слишком малое значение для ΔG Н-связи объясняется тем, что величину K_p нельзя считать константой устойчивости в прямом смысле слова, потому что не учитывались процессы полимеризации компонентов. Как будет показано ниже, щавелевая кислота полимеризуется уже при $[H_2ox] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Фенол, хотя и находится в условиях опыта в мономерном состоянии, однако в водном растворе его молекулы образуют водородные связи с молекулами воды. Следовательно, равновесие типа (2.8) является упрощением более сложных процессов:

$$(H_2ox)_m \cdot nH_2O + mC_6H_5OH \cdot yH_2O \rightleftarrows mH_2ox \cdot C_6H_5OH \cdot zH_2O + (n + y - z)\,H_2O. \quad (2.9)$$

Прочность водородных связей всех компонентов равновесия (2.9), по-видимому, соизмерима, поэтому константы устойчивости лиганд-лигандных ассоциатов типа K_p не могут считаться фундаментальными. Получаемые значения констант устойчивости лиганд-лигандных ассо-

циатов представляют интерес только для сравнения ассоциации близких по структуре органических соединений.

В настоящее время количество работ по изучению сольватации в растворе аналитических реагентов и металлсодержащих комплексов увеличилось. В них на основании изменения спектрофотометрических характеристик делаются попытки определить число сольватирующих молекул органического растворителя, приходящихся на одну молекулу реагента, и рассчитать константы устойчивости соответствующих ассоциатов. Однако между двумя растворителями, один из которых принимается полностью за индифферентный, а второй (сольватирующее действие которого изучается) — за активный, происходят сольватационные процессы. Кроме того, растворенный аналитический реагент уже сольватирован индифферентным органическим растворителем за счет вандерваальсовских сил и при введении в систему активного растворителя молекулы последнего вытесняют молекулы индифферентного растворителя из сольватной оболочки аналитического реагента или его металлокомплекса. Различия в устойчивости сольватов, как правило, невелики и вряд ли могут быть использованы для полной термодинамической характеристики системы.

Изменения в электронных спектрах для системы щавелевая кислота — фенол (см. табл. 2.4) присущи также системам с участием других фенолов, хотя количественные соотношения интенсивностей могут меняться. Так, анализ данных, полученных при изучении влияния концентрации щавелевой кислоты на оптическую плотность растворов фенола, пирокатехина, пирогаллола и тайрона (пирокатехин-3,5-дисульфоната натрия), показал (рис. 2.8), что ассоциаты, образуемые различными фенолами, отличаются не только интенсивностью светопоглощения, но и устойчивостью. Интенсивность полос светопоглощения ассоциатов растет в ряду тайрон $\ll$ фенол $<$ пирокатехин $\leqslant$ пирогаллол. Их устойчивость, рассчитанная по методу [17, с. 138], на первый взгляд, оказалась несколько неожиданной: тайрон $\ll$ пирокатехин $\leqslant$ $\leqslant$ пирогаллол $<$ фенол. Соответствующие константы равновесий, рассчитанные для ассоциатов состава 1 : 1, имеют следующие значения: $0{,}05 \pm 0{,}02$; $0{,}34 \pm 0{,}03$; $0{,}40 \pm 0{,}03$; $2{,}51 \pm 0{,}10$, причем здесь не учитывались константы полимеризации ни щавелевой кислоты, ни фенолов.

Для характеристики водородной связи и функциональных групп при комплексообразовании представляет интерес определение протонодонорных и протоноакцепторных компонентов Н-комплексов. Для выяснения, протоны какой функциональной группы принимают участие в образовании лиганд-лигандной Н-связи, можно использовать некоторые варианты метода меченых атомов. Хорошие результаты дает изучение зависимости выхода Н-комплексов от кислотности среды.

В качестве примера определим, какая из молекул — щавелевой кислоты или фенола—предоставляет протон для формирования Н-связи в образуемых в данных системах ассоциатах. С этой целью проанализируем изменения оптической плотности, которые наблюдаются в смеси фенолов с различными ионными формами щавелевой кислоты (рис. 2.9): H_2ox, Hox^- (в виде соли NH_4Hox) и ox^{2-} (в виде K_2ox).

Группы ОН-фенолов диссоциируют при более высоких значениях pH, поэтому их ионные формы можно не рассматривать.

Для пирокатехина и пирогаллола получены аналогичные данные. Они показали, что светопоглощение комплексов щавелевой кислоты с фенолами при $\lambda > 300$ нм вызвано преимущественно водородной связью, в формировании которой принимают участие протоны щавелевой кислоты и атомы кислорода фенола. Однако образованием водородной связи — COOH...O — C_6H_5 взаимодействие фенол — щавелевая кислота не исчерпывается. В формировании Н-связи (см. рис. 2.9) могут участвовать также протоны ОН-групп фенолов (кривая *1*), поскольку при pH 7 щавелевая кислота находится в раст-

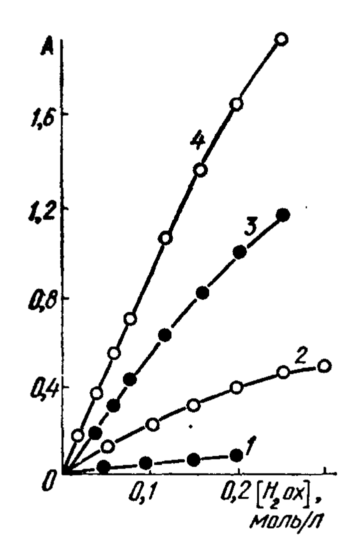


Рис. 2.8. Влияние концентрации H_2ox на оптическую плотность тайрона (*1*), фенола (*2*), H_2R (*3*) и H_2pg (*4*) при концентрации фенола 0,3, [HCl] = = 1 моль/л (кривые *1*, *3*, *4* сняты при 325, кривая *2* — при 310 нм)

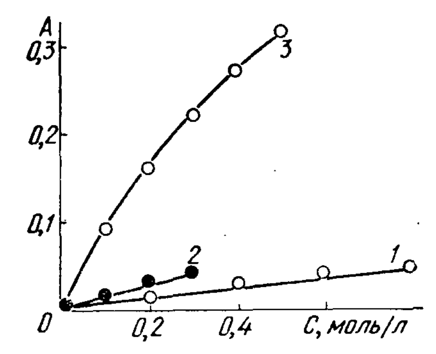


Рис. 2.9. Влияние концентрации различных ионных форм H_2ox на светопоглощение фенола при 310 нм и $C_{C_6H_5OH}$ = 0,28 моль/л:

1 — K_2ox, pH 7,0; *2* — NH_4Hox, pH — 2,5; *3* — H_2Ox, pH 1,0.

воре в виде анионов ox^{2-} (pk_2 = 4,27). Следовательно, при формировании водородной связи роль протонодонорной компоненты может играть только одно вещество (как, например, в ассоциате ацетон — этиловый спирт) либо оба компонента (как в ассоциатах фенолов с различными анионными формами щавелевой кислоты).

2.9. Применение метода ЯМР для изучения межлигандных Н-связей

Спектры ЯМР весьма чувствительны к изменению электронного экранирования ядер, которое имеет место при образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей, поэтому с их помощью изучаются указанные процессы. Формирование водородной связи типа

$$RX - H + YR' \rightleftarrows RX - H \dots YR' \qquad (2.10)$$

приводит к специфическому изменению электронного строения всех компонентов Н-ассоциата. Это вытекает из анализа молекулярных

орбиталей трехцентрового фрагмента X—H...Y, в котором донор протона X и донор электронной пары Y характеризуются бо́льшими значениями электроотрицательности, чем атом водорода. Образование Н-комплексов, компонентами которых являются электронодефицитные молекулы (например, LiH, BeH_2, BH_3), мы не рассматриваем. У них мостиковый атом водорода обладает большей электроотрицательностью, чем атомы лития, бериллия и бора. Согласно современным представлениям [123], трехцентровый фрагмент X—H...Y описывается тремя молекулярными орбиталями: связывающей $\psi_1 \sim \chi_X + \chi_H + \chi_Y$, антисвязывающей $\psi_2 \sim \chi_X - \chi_H + \chi_Y$ и несвязывающей $\psi_3 \sim \chi_X - \chi_Y$. При составлении записи ψ_3 учитывалось, что взаимодействием атомов X и Y на расстояниях, характерных для Н-связей (~ 0,25—0,35 нм), можно пренебречь. Если принимать во внимание различие в электроотрицательности, то становится очевидным, что пара электронов связующей МО будет сосредоточена на атоме X, пара электронов несвязующей МО — на атоме Y, а электронное экранирование Н-атома уменьшится по сравнению со свободной молекулой RXH.

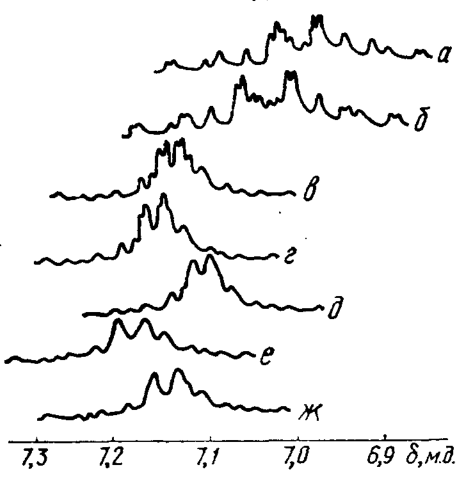


Рис. 2.10. Сверхтонкая структура сигналов ЯМР ароматических протонов H_2R в системе Ti (IV) — H_2R — H_2ox: *а* — 2 M H_2R; *б* — смесь 2 M H_2R и 1,5 M LiCl; *в* — 0,5 M H_2R; *г* — смесь 0,5 M H_2R и 1,5 M D_2SO_4; *д* — смесь 0,5 M H_2R и H_2ox; *е* — смесь 0,5 M $TiCl_4$ и H_2R в присутствии 1,5 M LiCl; *ж* — смесь 0,5 M $TiCl_4$, H_2R, H_2ox и 1,5 M LiCl

Эти сведения делают возможными такие исследования, которые позволяют разграничить двухцентровые донорно-акцепторные связи от трехцентровых водородных. Если в системах, содержащих первые, происходит перенос заряда от донора к акцептору, то Н-связывание должно сопровождаться повышением электронного экранирования обоих связываемых электроотрицательных атомов X и Y, а также молекул, которым атомы X и Y принадлежат. Так как данный теоретический вывод очень важен, возникла необходимость в его экспериментальной проверке. С этой целью методом ПМР изучены системы многоатомный фенол (фенол, пирокатехин, пирогаллол) — дикарбоновая кислота (щавелевая, малоновая) [155, 156]. При выборе объектов принималось во внимание то, что указанные пары лигандов с некоторыми ионами металлов, например титана (IV), образуют РЛК, устойчивость которых больше, чем бинарных комплексов. Не менее важен вопрос о наличии межлигандной Н-связи в РЛК.

С увеличением концентрации пирокатехина в водных растворах в спектрах ЯМР изменяются положение сигналов протонов бензольного кольца и константы спин-спинового взаимодействия (рис. 2.10, *а*, *в*), что можно объяснить различной степенью участия функциональных групп пирокатехина (OH) в образовании межмолекулярных водородных связей. Присутствие щавелевой кислоты вызывает уширение сверх-

тонкой структуры (СТС) сигнала и смещение его в область сильных полей (рис. 2.10, *д*), причем эффект с увеличением концентрации щавелевой кислоты возрастает. Можно было предположить, что влияние щавелевой кислоты обусловлено только изменением электрических параметров среды. Однако при замене щавелевой кислоты на такие электролиты, как D_2SO_4 и LiCl (рис. 2.10, *б*, *г*), сигналы ЯМР сместились в область слабых полей. Такое влияние щавелевой кислоты на спектры ЯМР фенолов имеет место и в присутствии электролитов. Диамагнитное смещение нелабильных протонов пирокатехина в присутствии щавелевой кислоты указывает на образование Н-связи между компонентами.

Таблица 2.6. **Величины химических сдвигов нелабильных протонов компонентов системы дикарбоновая кислота — многоатомный фенол — титан (IV) (концентрация компонентов 1 моль/л, $T = 298$ К)**

Система	δ, м. д.	
	Ароматические протоны	CH_2
Пирокатехин		
pH 4,0	7,00	—
pH 11,0	6,94	—
pH 13,7	6,86	—
Ассоциат пирокатехин — щавелевая кислота	6,79	—
Пирокатехинат титана	7,20	—
Оксалатно-пирокатехинатный комплекс титана	7,08	—
Малоновая кислота		3,60
Ассоциат малоновая кислота — пирокатехин	6,80	3,40
Малонат титана	—	3,85
Малонатно-пирокатехинатный комплекс титана	7,10	3,75
Пирогаллол, pH 4,0	6,83	—
Ассоциат пирогаллол — щавелевая кислота	6,73	—
Оксалатно-пирогаллолатный комплекс титана	6,90	—

Для изучения комплексообразования представляло интерес выяснить состояние протонов бензольного кольца в различных ионных формах пирокатехина. С этой целью готовились растворы пирокатехина при тех значениях pH (2, 0, 11,0; 13,7), при которых соответственно доминируют формы H_2R, HR^- и R^{2-}. По данным спектров ЯМР перечисленных форм (табл. 2.6) степень экранирования протонов ядра увеличивается по мере отщепления протонов функциональных групп. Образующийся при этом отрицательный заряд на атомах кислорода, судя по фиксированным значениям химического сдвига спектров ПМР, переносится на ароматическое кольцо. Участие последнего в распределении заряда функциональных групп отмечалось и в других работах [36, 146].

При комплексообразовании ионов R^{2-} вследствие переноса заряда с лиганда на свободные *d*-орбитали Ti^{4+} (или Ti $(OH)_2^{2+}$) степень экранирования протонов ядра пирокатехина уменьшается и сигнал смещается в область слабых полей (см. табл. 2.6). В системе титан (IV) — пирокатехин в зависимости от величин pH и равновесных концентраций

лиганда возможно образование следующих комплексов: TiOR, TiR_2, $TiOR_2^{2-}$, TiR_3^{2-} [134]. Сигнал с $\delta = 7,20$ относится к протонам ядра пирокатехина в комплексе TiOR.

При введении в систему титан (IV) — пирокатехин щавелевой кислоты получается несколько разнолигандных комплексов [157]. При этом увеличивается степень экранирования протонов ядра пирокатехина и их сигнал в спектре ЯМР смещается в область сильных полей (см. табл. 2.6). Аналогия в изменении спектров ЯМР пирокатехина при формировании ассоциата $H_2R \cdot H_2ox$ и разнолигандных комплексов свидетельствует о наличии водородных связей между анионами многоатомных фенолов и щавелевой кислоты не только в отсутствие центрального атома, но и в его присутствии, что объясняет бóльшую устойчивость комплексов типа $TiHoxR_2^-$ по сравнению с комплексом TiR_2 [156]. На межлигандные Н-связи в молекулах $H_2R \cdot H_2ox$ и соответствующих комплексов титана указывает также уширение полос электронных спектров (см. гл. 4). В системе титан (IV) — пирогаллол — щавелевая кислота наблюдаемые в спектрах ЯМР изменения вследствие взаимодействия компонентов аналогичны предыдущей системе (см. табл. 2.6).

Спектрофотометрические исследования показали, что в системах титан (IV) — малоновая кислота — пирокатехин (пирогаллол) также образуются разнолигандные комплексы $Ti(OH)_2malHR^-$. Наблюдение за электронным состоянием малоновой кислоты в указанных системах проводилось по нелабильным протонам CH_2-группы. При концентрации компонентов 1 моль/л химический сдвиг протонов бензольного кольца пирокатехина и CH_2-группы малоновой кислоты составляет соответственно 6,92 и 3,60 м. д. (рис. 2.11, *а*, *б*). Химический сдвиг ядер компонентов в смеси при тех же концентрациях изменяется до 6,80 и 3,40 м. д. соответственно (рис. 2.11, *в*). Следовательно, малоновая кислота влияет на химический сдвиг многоатомного фенола подобно щавелевой кислоте, однако при этом наблюдается также диамагнитный сдвиг нелабильных протонов малоновой кислоты. Увеличение электронного экранирования одновременно у обоих компонентов — пирокатехина и малоновой кислоты — характерно для межлигандного взаимодействия с образованием Н-связей.

Наличие межлигандной водородной связи объясняет дополнительную стабилизацию оксалатно-пирокатехинатного и оксалатно-пирогаллолатного комплексов титана (IV) по сравнению с фенолятными комплексами, образующимися в отсутствие щавелевой кислоты. Данные табл. 2.6 указывают и на значительно больший перенос заряда с лигандов на *d*-орбитали титана (IV) в бинарных комплексах, чем в разнолигандных. Перенос заряда в фенолятном, пирокатехинатном или пирогаллолатном комплексах титана (IV) оказывается таким большим, что при длительном нагревании этих комплексов по данным метода ЭПР наблюдается окисление фенолов, причем может иметь место и восстановление центрального атома. Например, описано восстановление шестивалентного молибдена до пятивалентного в комплексах MoO_2R и $MoO_2R_2^{2-}$ (где R^{2-} — анион пирокатехина или пирогаллола)

[158], а также пятивалентного ванадия до четырехвалентного в комплексе VO_2R^- [159] даже при комнатной температуре. По-видимому, этим объясняется бóльшая стабилизация иона железа (III) в разнолигандном комплексе FeYH · NCS^- по сравнению с довольно быстрым восстановлением $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ в комплексах $Fe(SCN)_x^{(x-3)-}$, сопровождающимся окислением роданид-иона до свободного родана $(SCN)_2$ [160].

Много ценной информации об устойчивости межлигандных ассоциатов могут дать спектры ЯМР каждого из компонентов в отдельности

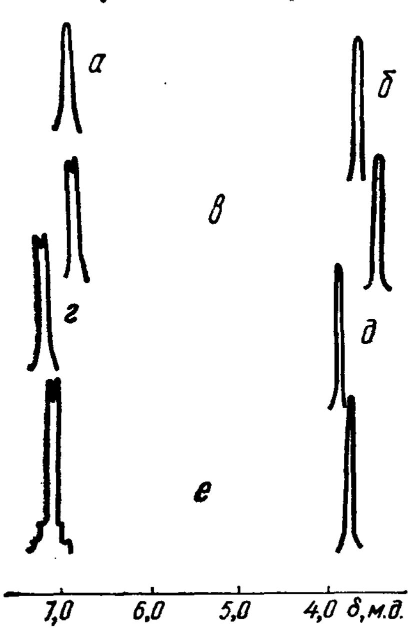


Рис. 2.11. Взаимодействие в системе H_2R — малоновая кислота — Ti (IV) в D_2O:

а — H_2R; *б* — малоновая кислота; *в* — смесь H_2R и малоновой кислоты; *г* — пирокатехинат титана; *д* — малонат титана; *е* — $TiHMalR^+$

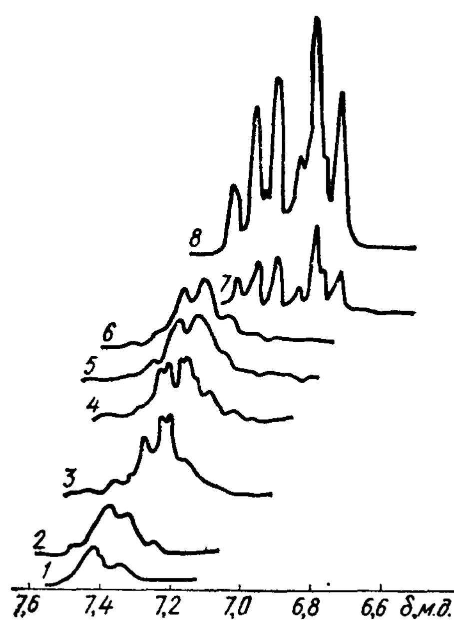


Рис. 2.12. Влияние концентрации на спектры ПМР пирокатехина и фенола:

1 — 0,05 М H_2R; *2* — 0,10 М H_2R; *3* — 0,20 М H_2R; *4* — 0,50 М H_2R; *5* — 0,50 М H_2R + 0,8 М H_2ox; *6* — 0,50 М H_2R + 0,8 М K_2ox; *7* — 0,10 М фенол; *8* — 0,5 М фенол

в зависимости от концентрации. Научная ценность подобных исследований очевидна, так как, во-первых, повышение концентрации часто сопровождается полимеризацией реагента, причем доля ассоциата обычно меньше, чем вытекает из параметров Н-комплекса, в частности межатомных расстояний в фрагменте X—H...Y. Во-вторых, при полимеризации реагента меняются его кислотно-основные свойства. В-третьих, заполимеризованный лиганд может принимать участие в комплексообразовании.

Рассмотрим в качестве примера результаты исследования спектров ПМР нелабильных протонов ядра фенолов (рис. 2.12). Оказалось, что химический сдвиг протонов ядра фенола остается постоянным в интервале концентрации 0,1—0,5 моль/л, в то время как для пирокатехина и пирогаллола наблюдается парамагнитное смещение при разбавлении, причем оно максимально в интервале концентраций 0,1—0,2 и 0,05—

0,1 моль/л соответственно. Склонностью к полимеризации пирокатехина и пирогаллола можно объяснить меньшую устойчивость их ассоциатов со щавелевой кислотой по сравнению с ассоциатом фенол — щавелевая кислота, хотя можно было ожидать обратной картины, так как константы кислотной диссоциации пирокатехина и пирогаллола больше, чем фенола, а прочность Н-связи зависит от подвижности мостикового протона.

Следовательно, самоассоциация фенолов и появление их ассоциатов со щавелевой кислотой — конкурирующие реакции. Как и следовало ожидать, образование водородной связи при самоассоциации фенолов и при формировании ассоциатов со щавелевой кислотой сопровождается одинаковым по направлению химическим сдвигом протонов ядра.

2.10. Применение метода растворимости для определения состава и устойчивости ассоциатов, содержащих водородные связи

Увеличение дипольного момента протонодонора при образовании им водородных связей способствует повышению его растворимости в воде или других полярных растворителях. Действие этого фактора можно усилить, если бы вторым компонентом водородной связи была не электронейтральная молекула, а заряженная частица. Для экспериментальной проверки данного предположения целесообразно взять один и тот же протонодонор и такой ряд протоноакцепторов, которые отличались величиной заряда. При выборе пар протонодонор—протоноакцептор важно еще то, чтобы комплексанты образовывали разнолигандные комплексы. Указанному условию отвечают системы этилендиаминтетрауксусная кислота H_4Y — многоатомные фенолы. Кроме пирокатехина (H_2R) и пирогаллола (H_2pg), молекулы которых не имеют заряда, пригодны тайрон (Na_2H_2tir) и роданид щелочного металла.

Влияние кислотности среды на растворимость этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее ассоциатов с многоатомными фенолами и роданид-ионом показано на рис. 2.13. Минимальная растворимость, равная $9{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л H_4Y, достигнута при pH 1,7. При pH > 2 начинается растворение H_4Y с образованием анионных форм ЭДТА (H_3Y^- и H_2Y^{2-}); $pk_1 = 2{,}0$, $pk_2 = 2{,}8$ [66]. При увеличении кислотности до pH 1,2 растворимость снова начинает повышаться, что, очевидно, связано с присоединением протонов к молекуле H_4Y с образованием катионных форм $H_{4+n}Y^{n+}$.

Если обозначить общую концентрацию ЭДТА в растворе через C_Y, минимальную концентрацию H_4Y, равную $9{,}0 \cdot 10^{-4}$, через C_0, то зависимость $\lg(C_Y - C_0)$ от pH (рис. 2.14, кривая 5) позволяет определить число протонов, присоединяющихся к одной молекуле H_4Y при подкислении. Показано, что величина n в комплексе $H_{4+n}Y^{n+}$ равна 1. По кривой 1 рис. 2.14 можно рассчитать константу диссоциации катионной формы H_5Y^+ [161]:

$$k_a = [H_4Y^0][H^+]/[H_5Y^+] = 0{,}055 \pm 0{,}005,$$

т. е. $pk_a = 1{,}26$. Изучены серии растворов с постоянной концентрацией

пирокатехина, пирогаллола, роданида или тайрона при переменной концентрации HCl. К каждому раствору прибавляли по 0,25 г H_4Y. Установлено, что максимальное увеличение растворимости комплексона наблюдается при тех же значениях pH, при которых образуются катионные формы комплексона H_5Y^+. Изменение кислотности среды не влияет на состояние многоатомных фенолов и роданид-иона в растворе. Следовательно, в образовании ассоциатов H_4Y с фенолами или роданидом принимают участие ионы водорода:

$$H_4Y + mH^+ + H_2R \rightleftarrows H_{4+m}Y \cdot H_2R^{m+}, \qquad (2.11)$$

$$H_4Y + mH^+ + SCN^- \rightleftarrows H_{4+m}Y \cdot SCN^{(m+1)+}. \qquad (2.12)$$

Величина m в реакциях (2.11) и (2.12) также равна 1 (см. рис. 2.14), т. е. в состав ассоциатов в сильнокислой среде входит катион H_5Y^+, доминирующий в растворе при $pH < pk = 1,26$. Данный вывод подтверждается опытами по определению знака заряда ассоциата пирокатехина с ЭДТА. Растворением в 1 М растворе пирокатехина при $[HCl] = 0,22$ моль/л был приготовлен раствор $2,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л по ЭДТА. После встряхивания с 1 г катионита КУ-2 в H^+-форме концентрация ЭДТА уменьшилась до $0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно, ЭДТА-фенолятные ассоциаты являются продуктами присоединения молекул фенола к группировке H_5Y^+. Вместе с тем из рис. 2.14 видно, что ЭДТА может взаимодействовать с пирокатехином, пирогаллолом и роданидом не только в форме H_5Y^+, но и в формах H_4Y и H_3Y^-. На это указывает значительно бо́льшая растворимость ЭДТА в присутст-

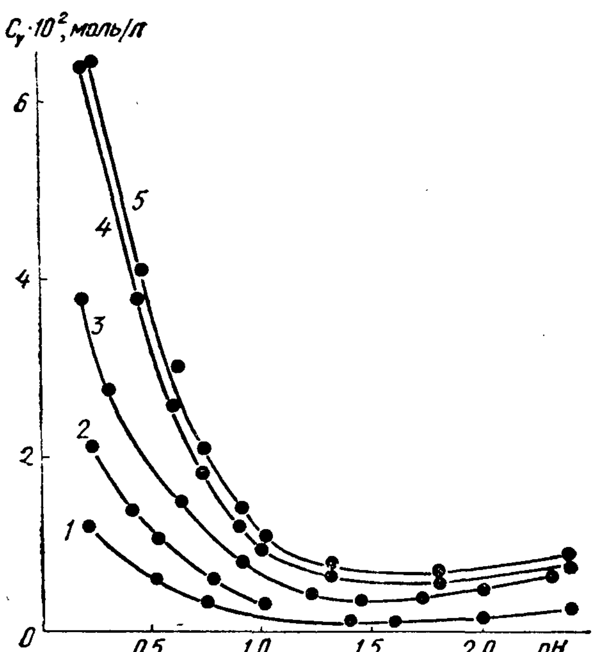


Рис. 2.13. Зависимость растворимости ЭДТА без добавок (*1*) и с добавками 0,36 моль/л тайрона (*2*) и 1 моль/л роданида (*3*), пирогаллола (*4*) и пирокатехина (*5*) от pH

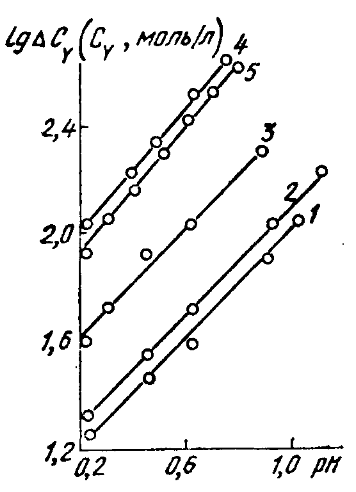


Рис. 2.14. Определение числа протонов, входящих в состав ассоциатов ЭДТА с пирокатехином (*1*), пирогаллолом (*2*), роданидом (*3*) и тайроном (*4*), кривая *5* — зависимость $lg [H_{4+m}Y^{m+}]$ от pH (условия такие же, как и для рис. 2.13).

вии фенолов и роданида, чем в их отсутствие при pH > 1,5, т. е. при кислотности, при которой образованием катионных форм H_5Y^+ можно пренебречь. Данное замечание существенно, так как разнолигандные ЭДТА-содержащие комплексы могут получаться и при меньшей кислотности, чем область доминирования формы H_5Y^+. Как уже указывалось, оптимальное значение pH для ЭДТА — пирокатехинатных и ЭДТА — пирогаллолатных комплексов тантала и ниобия 2,0—3,0.

Состав и устойчивость ассоциатов можно определить при изучении серий растворов с постоянными концентрациями H_4Y и HCl и переменными концентрациями многоатомных фенолов или роданида. Установлено (рис. 2.15), что растворимость комплексона повышается с увеличением концентрации фенолов или роданида в разной мере, что объясняется появлением молекулярных комплексов различной устойчивости:

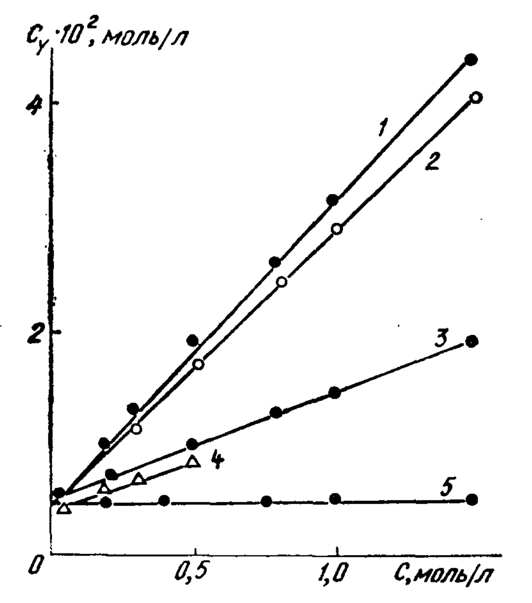


Рис. 2.15. Зависимость растворимости ЭДТА от концентрации пирокатехина (1), пирогаллола (2), роданида (3), тайрона (4) и хлорида лития (5) при C_{HCl} = = 0,24 моль/л

Рис. 2.16. Определение соотношения компонентов в ассоциатах H_5Y^+ с H_2R (1), H_2pg (2), SCN^- (3) и H_2tir^{2-} (4)

$$H_5Y^+ + nH_2R \rightleftarrows H_5Y(H_2R)_n^+, \quad (2.13)$$

$$H_5Y^+ + nSCN^- \rightleftarrows H_5Y(SCN)_n^{(n-1)}. \quad (2.14)$$

Если обозначить многоатомные фенолы и роданид через А, то коэффициент n в уравнениях (2.13) и (2.14) определяется по тангенсу угла наклона зависимости $\lg[H_5YA_n]$ от $\lg|A|$. Во всех изучаемых четырех равновесиях коэффициент $n = 1$ (рис. 2.16).

Рассчитаны константы устойчивости ассоциатов при ионной силе $\mu = 0,24$ (табл. 2.7). Средние значения констант устойчивости для

молекулярных комплексов следующие:

$$\beta_{H_5YH_2R^+} = [H_5Y \cdot H_2R^+]/[H_5Y^+][H_2R] = 7{,}1 \pm 0{,}3,$$

$$\beta_{H_5Y \cdot H_2pg^+} = [H_5Y \cdot H_2pg]/[H_5Y^+][H_2pg] = 6{,}2 \pm 0{,}2,$$

$$\beta_{H_5Y \cdot NCS} = [H_5Y \cdot NCS]/[H_5Y^+][NCS^-] = 2{,}6 \pm 0{,}1,$$

$$\beta_{H_5Y \cdot H_2Tir^-} = [H_5Y \cdot H_2Tir^-]/[H_5Y^+][H_2Tir^{-2}] = 2{,}4 \pm 0{,}3.$$

Увеличение ионной силы до 1,5 заметно не влияет на растворимость H_4Y (см. рис. 2.15, кривая *5*). Полученные значения констант характе-

Таблица 2.7. **Расчет констант устойчивости ассоциатов ЭДТА с пирокатехином H_2R, пирогаллолом H_2pg, тайроном H_2tir^{2-} и роданид-ионом при [HCl] = 0,24, $[H_5Y^+] = 3{,}9 \cdot 10^{-3}$, $[H_4Y] = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л**

C_A, моль/л	$[H_5Y \cdot H_2tir] \times 10^3$, моль/л	$H_5Y \cdot NCS] \times 10^3$, моль/л	$[H_5Y \cdot H_2pg^+] \times 10^3$, моль/л	$[H_5Y \cdot H_2R^+] \times 10^3$, моль/л	$\beta_{H_5Y \cdot H_2R^+}$	$\beta_{H_5Y \cdot H_2pg^+}$	$\beta_{H_5Y \cdot NCS}$	$\beta_{H_5Y \cdot H_2tir^-}$
0,15	1,5	—	—	—	—	—	—	2,5
0,20	1,7	2,2	4,5	5,5	7,1	5,9	2,8	2,2
0,25	2,2	—	—	—	7,6	6,2	2,7	2,2
0,30	2,6	3,2	6,8	8,7	—	—	—	2,2
0,36	4,0	—	—	—	6,7	5,9	2,6	2,8
0,40	—	4,0	9,4	10,7	7,7	5,9	2,8	—
0,50	—	5,4	12,6	14,8	7,7	5,9	2,8	—
0,80	—	7,4	20,0	21,0	6,7	6,3	2,4	—
1,00	—	10,0	25,0	27,5	7,1	6,3	2,6	—
1,50	—	14,5	36,2	40,0	7,1	6,3	2,6	—

Обозначение: C_A — концентрация многоатомного фенола или роданида, моль/л.

ризуют равновесия образования ассоциатов, однако они не учитывают самоассоциацию компонентов. Как будет показано дальше, пирокатехин и пирогаллол при концентрации более 0,05—0,10 моль/л полимеризуются, в связи с чем следует ожидать, что истинные константы устойчивости ассоциатов должны быть больше приведенных.

Значительное повышение растворимости щавелевой кислоты в водных растворах серной, хлорной или соляной кислот и их солей указывает на образование ассоциатов типа [162]

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \ldots \left(\begin{matrix} O & & O^- \\ & S & \\ O & & OH \end{matrix}\right) \quad -COOH \ldots \left(\begin{matrix} O & & O^- \\ & Cl & \\ O & & O \end{matrix}\right);$$

$$-COOH \ldots Cl^-.$$

2.11. Полимеризация и сополимеризация комплексантов в растворе за счет водородных связей

Полимеризация карбоновых, окси- и аминокарбоновых кислот в водных растворах за счет межмолекулярных Н-связей — общеизвестный процесс. Энергия Н-связи в димере монокарбоновых кислот составляет 29 кДж/моль [163]. Эта величина, принятая за изменение изобарного потенциала $\Delta G = -RT \ln K$, позволяет вычислить константу димеризации K, которая для монокарбоновой кислоты равна $1{,}51 \cdot 10^5$. Расчеты показывают, что димеризация монокарбоновых кислот имеет место при их концентрациях, превышающих $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поликарбоновые кислоты полимеризуются и при меньших концентрациях в связи с большей подвижностью Н-ионов. Наличие в полимерной частице поликарбоновых кислот мостиковых протонов, положительный заряд которых больше, чем у протонов мономерной молекулы, предопределяет появление у них новых свойств по сравнению с растворами, содержащими мономерную форму: способность поглощаться катионитом, взаимодействие с анионами кислот (солеобразование) и повышение констант кислотной диссоциации. Как будет показано в гл. 3, наличие подвижных протонов создает условия для поглощения полимерных молекул поликарбоновых, окси- и аминополикарбоновых кислот также и на анионитах и экстракции их высокомолекулярными аминами [164].

Предсказанное появление новых свойств растворов поликарбоновых кислот вследствие полимеризации полностью подтвердилось при исследовании растворимости и поглощения на катионитах щавелевой кислоты в растворах серной, соляной и хлорной кислот [162]. Применение щавелевой кислоты, меченной углеродом ^{14}C, позволило показать, что даже в отсутствие минеральной кислоты 1 г катионита КУ-2 поглощает $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль щавелевой кислоты из объема 10 мл при $C_{H_2ox} = 0{,}2$ моль/л. В этих условиях катионные формы щавелевой кислоты практически отсутствуют, так как константа протонирования $K_{18°C} = [H^+][H_2ox]/[H_3ox^+] = 11{,}1$. Следовательно, поглощение на катионите нужно отнести за счет адсорбции форм $(H_2ox)_n$. Можно предположить, что оно обусловлено кулоновским взаимодействием мостиковых протонов с функциональными группами смолы. В присутствии щавелевой кислоты серная кислота также может поглощаться катионитом в соизмеримых количествах со щавелевой кислотой в результате образования в растворе сополимерных форм типа $(H_2ox \cdot H_2SO_4)_n$ или $(H_3ox \cdot HSO_4)_n$ [162, 165].

2.12. Комплексы, содержащие полимерные и сополимерные лиганды

При концентрациях ионов водорода, не превышающих величину константы диссоциации слабой кислоты (комплексанта), лиганды обычно присоединяются к центральному атому в мономерном виде. В более кислой среде возможно присоединение и заполимеризованного лиган-

да, чему способствуют два фактора: наличие у лигандов лабильных протонов, способных образовывать межлигандную связь, увеличением степени полимеризации, так как для полного связывания иона металла в комплекс приходится повышать концентрацию комплексанта.

Анализ литературных данных по определению констант кислотной диссоциации способных к полимеризации кислот показал, что константы обычно увеличиваются с повышением общей концентрации кислоты. Это непостоянство обычно наблюдается для интервала концентраций кислоты, в котором она полимеризуется. Такая ситуация обусловлена тем, что подвижность протонов в полимерной молекуле может повышаться. Увеличение констант кислотной диссоциации при полимеризации может проявиться в том, что устойчивость металлокомплексов некоторых ионов металлов с полимерным и сополимерным лигандами будет выше, чем с теми же комплексантами, находящимися в растворе в мономерном состоянии.

Возможность образования комплексов с полимерными и сополимерными лигандами показана нами [165] на примере систем титан (IV) — щавелевая кислота — хлорная кислота и титан (IV) — щавелевая кислота — серная кислота. В первой из них при pH 0,7—1,7 обнаружен комплекс, содержащий в качестве лиганда форму Hox^-. При более высоком значении pH получаются комплексы с лигандом ox^{2-}. Диссоциация комплекса $TiOox_2^{2-}$ протекает ступенчато ($K_1 = 1{,}8 \cdot 10^6$; $K_2 = 3{,}3 \cdot 10^4$) [166], что имеет существенное значение, так как в случае образования металлокомплекса с заполимеризованным лигандом ступенчатый характер должен быть нарушен.

При $[HClO_4] < 0{,}25$ моль/л в щавелевокислых растворах доминируют непротонированные комплексы $TiOox$ и $TiOox_2^{2-}$, а при $[HClO_4] > 2{,}5$ моль/л оксалатные комплексы в заметных количествах не получаются [166]. В интервале 0,4—1,4 моль/л $HClO_4$ концентрация щавелевой кислоты влияет в третьей степени на образование оксалатных комплексов титанила, а активность протонов — только во второй (табл. 2.8). Коэффициенты активностей протонов и других частиц взяты из справочников [167, 168]. Концентрацию форм TiO^{2+}, $TiOox$ и $TiOox_2^{2-}$ рассчитывали на основании констант устойчивости и уравнения баланса. Как видно из табл. 2.8, среднее значение константы устойчивости комплекса $TiO(Hox)_2 \cdot H_2Ox$ следующее:

$$\beta_{21}^{TiO^{2+}} = a_{TiO(Hox)_2 \cdot H_2ox} / a_{TiO^{2+}} a_{Hox^-}^2 a_{H_2ox} = (1{,}16 \pm 0{,}10) \cdot 10^5.$$

При $[HClO_4] \geqslant 1{,}5$ моль/л характер комплексообразования меняется (табл. 2.9). Степень влияния концентрации щавелевой кислоты уменьшается до двух, а влияние активности протонов сказывается только в первой степени, что указывает на присоединение к титанил-иону группировки $Hox\ H_2ox^-$. Следовательно, в интервале 1,5—2,5 моль/л $HClO_4$ комплексообразование между титанил-ионом и щавелевой кислотой описывается константой устойчивости комплекса $TiOHoxH_2ox^+$

$$\beta_{11}^{TiO^{2+}} = a_{TiOHoxH_2ox^+} / a_{TiO^{2+}} a_{Hox^-} a_{H_2ox} = (1{,}77 \pm 0{,}37) \cdot 10^2.$$

Концентрация комплекса TiO $(Hox)_2H_2ox$ при $C_{H_2ox} \geqslant 0,14$ моль/л превышает концентрацию TiOox (см. табл. 2.8). Можно предположить, что полимерный лиганд $(Hox)_2H_2ox^{2-}$ присоединяется к центральному атому, как и анион ox^{2-}, двумя карбоксильными группами. Присоеди-

Таблица 2.8. **Сопоставление доминирования комплексов TiOox и TiO $(Hox)_2H_2ox$ в 1 М $HClO_4$ в зависимости от концентрации щавелевой кислоты (a_{H^+} = 0,99 моль/л)**

C_{H_2ox}, моль/л	A_{313} нм	$[TiO(Hox)_2H_2ox] \times 10^3$, моль/л	$a_{Hox^-} \cdot 10^2$, моль/л	$a_{ox^{2-}} \cdot 10^7$, моль/л	$a_{TiO^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л	$a_{TiOox} \cdot 10^3$, моль/л	$\beta_{21} \cdot 10^{-5}$	$[TiO(Hox)_2H_2ox]/[TiOox]$
0	0,06	0	0	0	4,00	0	—	—
0,03	0,08	0,08	0,18	1,13	3,27	0,65	2,41	0,12
0,06	0,21	0,31	0,36	2,26	2,63	1,06	1,41	0,29
0,09	0,42	0,61	0,54	3,39	2,11	1,28	1,06	0,48
0,12	0,75	1,08	0,72	4,52	1,59	1,33	1,06	0,83
0,15	1,19	1,72	0,90	5,65	1,13	1,15	1,19	1,50
0,18	1,43	2,07	1,08	6,78	6,87	1,06	1,08	1,95
0,21	1,70	2,47	1,26	7,91	0,63	0,90	1,12	2,74
0,24	1,92	2,78	1,44	9,04	0,47	0,75	1,14	3,73

Таблица 2.9. **Сопоставление доминирования комплексов $TiOHoxH_2ox$ и TiOox в 2 М растворе $HClO_4$ в зависимости от концентрации щавелевой кислоты (a_{H^+} = 2,2 моль/л)**

C_{H_2ox}, моль/л	A_{313} нм	$[TiOHoxH_2ox^+] \times 10^4$, моль/л	$a_{Hox^-} \cdot 10^3$, моль/л	$a_{ox^{2-}} \cdot 10^7$, моль/л	$a_{TiOox} \cdot 10^4$, моль/л	$a_{TiO^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л	$\beta_{11} \cdot 10^{-2}$	$[TiOHoxH_2ox^+]/[TiOox]$
0	0,06	0	0	0	0	4,00	—	—
0,03	0,07	0,2	0,73	0,17	0,3	3,95	2,32	(0,67)
0,06	0,08	0,4	1,46	0,34	1,0	3,84	1,06	(0,40)
0,09	0,09	0,8	2,19	0,51	3,3	3,55	1,13	0,24
0,12	0,12	2,2	2,92	0,68	4,1	3,37	1,86	0,54
0,15	0,16	3,0	3,65	0,85	5,0	3,20	1,71	0,60
0,18	0,21	4,0	4,38	1,02	5,8	3,02	1,68	0,69
0,21	0,31	6,2	5,11	1,19	5,8	2,80	2,06	1,07
0,24	0,43	8,4	5,84	1,36	6,2	2,54	2,36	1,36

нение оксалат-иона к атомам многих металлов сопровождается более заметным хелатным эффектом по сравнению с двумя изолированными формиат-ионами, поэтому становится очевидным, что присоединение полимерного лиганда обусловлено лиганд-эффектом, величина которого не меньше величины хелатного эффекта иона ox^{2-}. Причинами появления лиганд-эффекта иона $(Hox)_2H_2ox^{2-}$ могут быть увеличение

отрицательного заряда на фрагментах, соединенных Н-связью (как явствует из раздела 2.9), и статистический фактор, обусловленный возможностью одновременной координации двух карбоксильных групп, наиболее выгодно расположенных в пространстве по отношению к

Таблица 2.10. **Расчет константы устойчивости комплекса $TiO(SO_4)_2HoxH_2ox^{3-}$ в 1 М растворе H_2SO_4 ($a_H = 0{,}99$, $C_{Ti} = 4\cdot10^{-3}$ моль/л; $C_{211} = [TiO(SO_4)_2HoxH_2ox^{3-}]$**

C_{H_2ox}, моль/л	A_{313} нм	$C_{211}\cdot10^3$, моль/л	$a_{Hox^-}\cdot10^2$, моль/л	$a_{ox^{2-}}\cdot10^7$, моль/л	$a_{TiO^{2+}}\cdot10^4$, моль/л	$a_{TiOox}\cdot10^4$, моль/л	$a_{TiO(SO_4)_2^{2-}}\times10^3$, моль/л	$\beta_{211}\cdot10^{-7}$
0	0,06	0	0	0	2,67	0	0,373	—
0,03	0,08	0,04	0,18	1,13	2,60	0,53	0,365	2,21
0,06	0,11	0,10	0,36	2,26	2,53	1,06	0,357	1,41
0,09	0,17	0,22	0,54	3,39	2,42	1,47	0,339	1,45
0,12	0,25	0,40	0,72	4,52	2,27	1,84	0,319	1,56
0,15	0,38	0,66	0,90	5,65	2,07	2,11	0,292	1,82
0,18	0,50	0,92	1,08	6,78	1,90	2,32	0,266	1,93
0,21	0,62	1,20	1,26	7,91	1,71	2,44	0,239	1,33
0,24	0,76	1,44	1,44	9,04	1,54	2,68	0,214	2,08

Таблица 2.11. **Расчет лиганд-эффекта $L - K/\beta_{11}$ иона $HoxH_2ox^-$, вызванного сульфат-ионами в комплексе $TiO(SO_4)_2HoxH_2ox^{3-}$ ($C_{H_2SO_4} = 2$, $a_{H^+} = 2{,}2$, $C_{Ti} = 4\cdot10^{-3}$ моль/л) $K = C_{211}/a_{TiO^{2+}}a_{Hox^-}a_{H_2ox}$**

C_{H_2ox}, моль/л	A_{313} нм	$C_{211}\cdot10^4$, моль/л	$a_{Hox^-}\cdot10^3$, моль/л	$a_{ox^{2-}}\cdot10^7$, моль/л	$a_{TiO^{2+}}\cdot10^4$, моль/л	$a_{TiOox}\cdot10^5$, моль/л	$[TiO(SO_4)_n]\cdot10^3$, моль/л	$\beta_{211}\cdot10^7$	$K\cdot10^3$	L
0	0,06	0	0	0	1,58	0	3,84	—	—	—
0,03	0,07	0,2	0,73	0,17	1,57	0,29	3,82	2,60	3,44	14,8
0,06	0,08	0,4	1,46	0,34	1,56	0,57	3,80	2,21	2,92	27,5
0,09	0,11	1,0	2,19	0,51	1,53	1,40	3,74	2,51	3,32	25,4
0,12	0,14	1,6	2,92	0,68	1,50	1,83	3,67	2,31	3,05	16,5
0,15	0,19	2,6	3,65	0,85	1,46	2,23	3,57	2,18	2,87	16,8
0,18	0,24	3,6	4,38	1,02	1,42	2,60	3,47	2,42	3,20	19,0
0,21	0,30	4,8	5,11	1,19	1,37	2,93	3,35	2,46	3,25	15,8
0,24	0,37	6,4	5,84	1,36	1,31	3,20	3,20	2,63	3,48	14,7

TiO^{2+}. Как и следовало ожидать, при переходе от бидентатного тримерного лиганда $(Hox)_2H_2ox^{2-}$ к монодентатному димеру $HoxH_2ox^-$ величина лиганд-эффекта уменьшается (см. табл. 2.8 и 2.9).

Сведения об образовании содержащего межлигандные связи ассоциата $(H_2ox\cdot H_2SO_4)_n$ позволили предсказать получение оксалатно-сульфатных комплексов, устойчивость которых максимально зависит

от увеличения заряда лигандов. Это в первую очередь относится к катионам с электронной структурой d^0, к которым принадлежит и титанил-ион. Изучение влияния концентрации щавелевой кислоты на формирование оксалатных комплексов в интервале 0,4—3,0 моль/л H_2SO_4 показало, что отношение Ti : H_2ox в комплексе равно 1 : 2 (табл. 2.10, 2.11), в то время как при концентрации хлорной кислоты 0,4—1,4 моль/л оно равно 1 : 3 (см. табл. 2.8). Следовательно, один биоксалат-ион (или молекула H_2ox) в комплексе Ti $(Hox)_2H_2ox$ замещается на один или несколько сульфат-ионов.

Для выяснения количества сульфат-ионов, входящих в состав разнолигандного комплекса, исследовано влияние на комплексообразование концентрации серной кислоты при постоянных концентрациях титана ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л), щавелевой кислоты (0,24 моль/л) и ионов водорода (2 моль/л, вводилась хлорная кислота). Рассчитано (рис. 2.17, кривая *1*), что соотношение Ti : SO_4^{2-} в разнолигандном комплексе составляет 1 : 2, т. е. оно такое же, как и в комплексе $TiO(SO_4)_2^{2-}$.

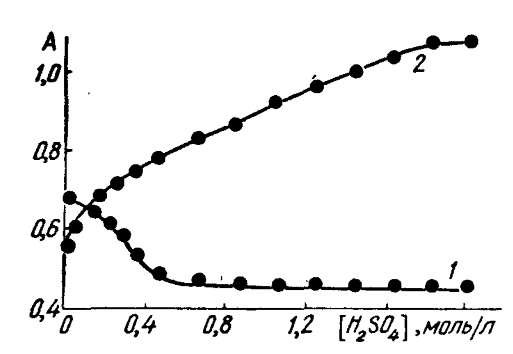


Рис. 2.17 Зависимость оптической плотности оксалатно-сульфатного (кривая *1*, 318 нм, $C_{H_2ox} = 0{,}24$ моль/л) и сульфатного (кривая *2*, 244 нм) комплексов титана (IV) от $C_{H_2SO_4}$ ($C_{H_2SO_4} + C_{HClO_4} = 2$, $C_{Ti} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Для сопоставления прочности связи Ti—SO_4^{2-} в оксалатно-сульфатном и сульфатном комплексах изучено влияние серной кислоты на образование сульфатных комплексов при постоянной концентрации H^+-ионов (см. рис. 2.17, кривая *2*). При сопоставлении кривых *1* и *2* (снятых при длинах волн, наиболее подходящих для изучения каждого из комплексов в отдельности) видно, что сульфат-ионы присоединяются к титанил-иону в присутствии щавелевой кислоты при значительно меньших концентрациях серной кислоты, чем в системе Ti (IV) — H_2SO_4. Кроме того, при образовании разнолигандного комплекса оба сульфат-иона присоединяются одновременно, в то время как комплекс $TiO(SO_4)_2^{2-}$ получается ступенчато.

Комплексообразование в системе титан (IV) — щавелевая кислота — серная кислота можно описать математически (см. табл. 2.10 и 2.11) в предположении, что из двух молекул щавелевой кислоты, входящих в состав оксалатно-сульфатного комплекса, одна находится в виде аниона Hox^-; неизменной остается и группировка TiO^{2+}. Следовательно, разнолигандный комплекс можно представить в виде $TiO(SO_4)_2HoxH_2ox^{3-}$, полная константа его устойчивости

$$\beta_{211} = a_{TiO(SO_4)_2HoxH_2ox^{3-}} / a_{TiO^{2+}} a^2_{SO_4^{2-}} a_{Hox^-} a_{H_2ox} = (2{,}41 \pm 0{,}14) \cdot 10^7.$$

Она постоянная в интервале 0,5—2 моль/л H_2SO_4.

Как уже указывалось, щавелевая кислота значительно активирует сульфат-ион при образовании оксалатно-сульфатного комплекса. Суль-

фат-ионы, в свою очередь, облегчают взаимодействие центрального атома с биоксалат-ионом. Его величину можно охарактеризовать отношением K/β_{11}, где $K = \beta_{211} a^2_{SO_4^{2-}}$. Величина K больше, чем β_{11} (см. табл. 2.11), более чем на один порядок. На столько же повышается прочность связи TiO^{2+}—$HoxH_2ox^-$ под действием двух лигандов SO_4^{2-}.

Центральный атом металла увеличивает прочность межлигандной связи Hox^-—SO_4^{2-}. Такой вывод можно сделать из сопоставления условий образования ассоциата $(H_2ox \cdot H_2SO_4)_n$ и комплекса $TiO(SO_4)_2 \cdot HoxH_2ox^{3-}$. Методами растворимости и поглощения на катионите установлено, что ассоциат получается при $[H_2SO_4] \geqslant 3$ моль/л [162], а РЛК с межлигандной Н-связью — при $[H_2SO_4] = 0{,}1$—$0{,}5$ моль/л, т. е. формирование межлигандной Н-связи в комплексе $TiO(SO_4)_2 \cdot HoxH_2ox^{3-}$ осуществляется в координационной сфере комплекса. Учитывая большие отличия величин K (см. табл. 2.11) от β_{11} (см. табл. 2.9), можно считать, что присоединение лиганда $HoxH_2ox^-$ к титану осуществимо после частичного связывания титанила в комплекс $TiOSO_4$. Комплексы $TiO(Hox)_2H_2ox$ и $TiO\,HoxH_2ox^+$ образуются путем присоединения к TiO^{2+} содержащих Н-связи лигандов $(Hox)_2H_2ox^{2-}$ и $HoxH_2ox^-$.

2.13. Участие лиганд-лигандных ассоциатов в образовании разнолигандных комплексов, содержащих Н-связи

Участие межлигандных ассоциатов с Н-связями в формировании РЛК или образование Н-связей в координационной сфере комплексов можно изобразить следующими схемами:

$$M + A - H \ldots B \rightleftarrows M\begin{matrix} \diagup A \diagdown \\ \diagdown B \cdots \end{matrix}H, \qquad (2.15)$$

$$M + A - H \ldots B \rightleftarrows M - A - H \ldots B, \qquad (2.16)$$

$$M + A - H \ldots B \rightleftarrows A - M - B + H^+, \qquad (2.17)$$

$$M - A \ldots H + B \rightleftarrows M\begin{matrix} \diagup A \diagdown \\ \diagdown B \cdots \end{matrix}H, \qquad (2.18)$$

$$M - A - H + B \rightleftarrows M - A - H \ldots B. \qquad (2.19)$$

Схемы (2.15) и (2.16) отображают участие в комплексообразовании межлигандных ассоциатов в виде составного лиганда, а схемы (2.18) и (2.19) указывают на возможность формирования межлигандной Н-связи в координационной сфере комплекса. Схема (2.17) реализуется в том случае, если донорный атом образует σ-связь с металлом в РЛК. По схеме (2.17) получаются, например, разнолигандные комплексы тантала, ниобия и титана, содержащие анионы многоатомного фенола и фторид-ионы [169]. Согласно [170], многоатомные фенолы и фторид-

ион образуют устойчивый Н-связанный ассоциат, благодаря чему термодинамическая устойчивость РЛК возрастает, несмотря на то что межлигандная Н-связь в РЛК не обнаружена. Об этом можно судить как по отсутствию заметного диамагнитного химического сдвига нелабильных протонов ядра пирокатехина, так и по малой ширине длинноволновых полос электронных спектров фторидно-пирокатехинатных, фторидно-пирогаллолатных и фторидно-тайронатных комплексов тантала (V), ниобия (V) и титана (IV) (см. гл. 4).

По схеме (2.15) образуются оксалатно-фенолятные комплексы титана (IV) [171]. Титан (IV) дает окрашенные комплексы со многими многоатомными фенолами [134], однако из-за отсутствия хелатного эффекта он практически не взаимодействует в водной среде с фенолом. При умеренной кислотности титан (IV) образует с фенолом окрашенные комплексы только в присутствии щавелевой кислоты (рис. 2.18). В зависимости от кислотности (ср. кривые *3* и *4*) получаются по крайней мере два комплекса. Один из них получается в сильнокислой среде (0,5—1 моль/л HCl, кривая *3*). Он сильнее поглощает свет при $\lambda >$ $>$ 360 нм, в то время как светопоглощение комплекса, формирующегося при более низкой кислотности (кривая *4*), больше при меньших длинах волн. Значительная ширина спектральных полос, приведенных на рис. 2.18, указывает на то, что межлигандная водородная связь остается и в разнолигандных комплексах TiO (Hox · C_6H_5O) и TiO (Hox · · $C_6H_5O)_2^{2-}$. Второй комплекс, как показано ниже, получается при pH $>$ 0,5.

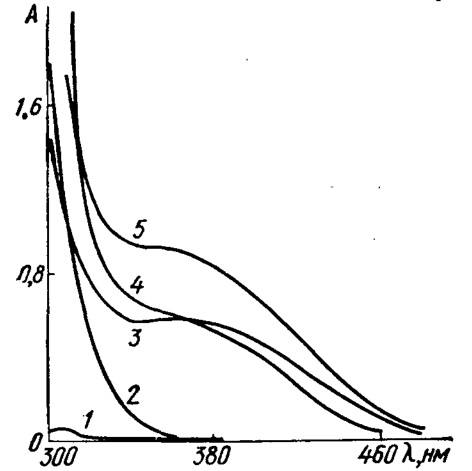


Рис. 2.18. Спектры поглощения растворов фенолятного (*1*), оксалатного (*2*) и оксалатно-фенолятных комплексов титана (IV), содержащих 0,3 моль/л фенола (*1, 3, 5*) и 0,2 моль/л H_2ox (*2—5*) и снятых при pH 0,7 (*1, 2, 5*), 0 (*3*) и 3,1 (*4*) (l = 1 см)

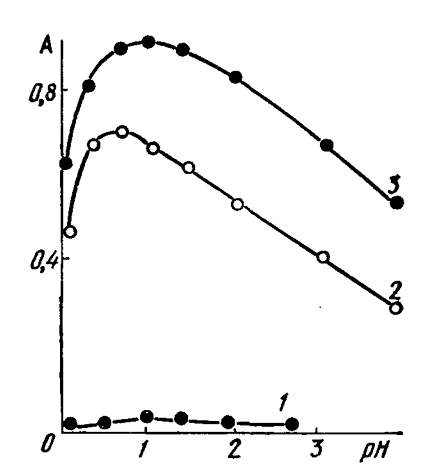


Рис. 2.19. Влияние pH на образование фенолятного (*1*) и оксалатно-фенолятных (*2* и *3*) комплексов титана (IV), снятых при 340 (*1, 3*) и 400 нм (*2*) (C_{Ti} = = $2{,}0 \cdot 10^{-3}$, $[C_6H_5OH]$ = 0,3 моль/л; для кривых *2* и *3* $[H_2ox]$ = 0,2 моль/л; l = 10 мм)

При изучении влияния кислотности на комплексообразование установлено (рис. 2.19, кривая *2*), что оптимальная величина pH

для комплекса, поглощающего в длинноволновой области (измерения проводились при 400 нм) примерно 0,5. Максимальный выход второго комплекса наблюдается при pH ~ 1 (см. рис. 2.19, кривая 3). Анализ электронных спектров (см. рис. 2.18), а также данных по устойчивости оксалатных комплексов титана (IV) [166] показал, что разрушение окрашенных оксалатно-фенолятных комплексов при дальнейшем повышении pH связано с появлением бесцветного комплекса $TiOox_2^{2-}$.

Исследовано влияние концентрации щавелевой кислоты на образование оксалатно-фенолятного комплекса при pH 0,7; построена

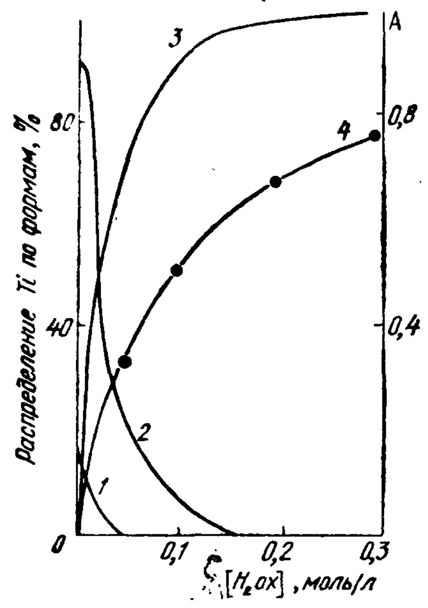


Рис. 2.20. Влияние концентрации H_2ox на распределение формы TiO^{2+} (*1*), TiOox (*2*), и $TiOox_2^{2-}$ (*3*), а также на оптическую плотность (*4*) оксалатно-фенолятного комплекса титана в 0,2 *М* растворе HCl при 0,25 моль/л фенола, $C_{Ti} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 400$ нм, $l = 10$ мм

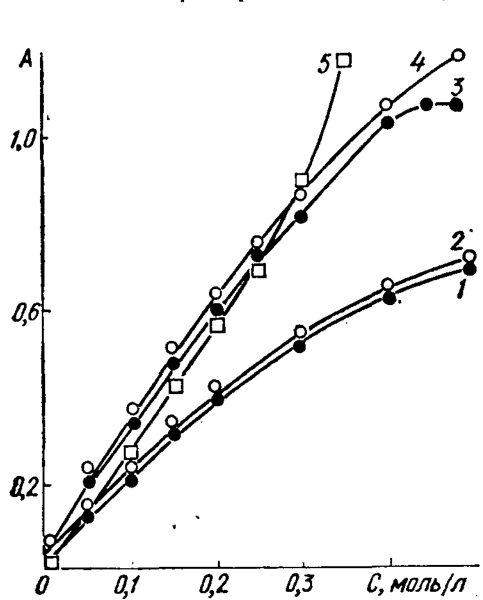


Рис. 2.21. Влияние $[H_2ox]$ на образование ассоциата с фенолом (*1*) и оксалатно-фенолятного комплекса титана (*3*) при $C_{C_6H_5OH} = 0,3$ моль/л, а также влияние $[C_6H_5OH]$ на образование ассоциата с H_2ox (*2*) и оксалатно-фенолятного комплекса титана (*4*) ($C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-3}$ (*3—5*), $C_{HCl} = 1$ (*1—4*) и 0,2 моль/л (*5*); $\lambda = 310$ (*1*, *2*) и 400 нм (*3—5*))

диаграмма распределения титана между формами TiO^{2+}, TiOox и $TiOox_2^{2-}$ при увеличении концентрации щавелевой кислоты при том же pH (рис. 2.20). Расчеты проводились с использованием констант устойчивости оксалатных комплексов титанила $\beta_1 = 3,2 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 6,0 \times \times 10^{10}$ [166]. Найдено, что увеличение концентрации щавелевой кислоты влияет в первой степени на образование оксалатно-фенолятного комплекса, т. е. в окрашенном комплексе отношение Hox^- : $TiO^{2+} = 1$ (см. рис. 2.20, кривая *4*).

Оксалатно-фенолятный комплекс образуется при концентрации щавелевой кислоты, значительно превосходящей (приблизительно в 40 раз) ту, которая необходима для получения комплекса TiOox (см.

рис. 2.20). В отсутствие оксалат-иона фенол с титаном вообще не реагирует, в результате чего не мешает присоединению оксалат-иона к титану из-за конкуренции. Следовательно, образование окрашенного оксалатно-фенолятного комплекса титанила не может происходить путем присоединения фенолят-иона к комплексу TiOox, потому что тогда оно наблюдалось бы при гораздо меньшей концентрации щавелевой кислоты. Результаты, отображенные на рис. 2.20, можно объяснить, если предположить, что разнолигандный комплекс получается путем присоединения к титанил-иону составного оксалато-фенолят-иона, появившегося в результате кислотной диссоциации ассоциата $C_6H_5OH \cdot H_2ox$.

В разделе 2.11 описано образование титаном (IV) протонированных комплексов $TiO\ HoxH_2ox^+$ и $TiO\ (Hox)_2H_2ox$. Их присутствие не может существенно повлиять на приведенную трактовку механизма формирования оксалатно-фенолятных комплексов титана, так как протонированные комплексы образуются при еще меньшей концентрации щавелевой кислоты, чем та, которая необходима для формы TiOox.

Наше предположение согласуется с данными по изучению комплексообразования в сильнокислой среде — при [HCl] = 1 моль/л (рис. 2.21). Исследовано влияние каждого из комплексантов в отдельности на образование ассоциата $C_6H_5OH \cdot H_2ox$ (кривые *1* и *2*) и оксалатно-фенолятного комплекса титанила (кривые *3* и *4*). Концентрацию ассоциата щавелевой кислоты с фенолом определяли спектрофотометрически при 310 нм. При этой длине волны каждый из компонентов в отдельности практически не поглощает свет. Кривые влияния каждого компонента при постоянной концентрации другого почти совпадают (ср. кривые *1* и *2*), что свидетельствует о появлении в таких условиях ассоциата только одного состава, а именно $C_6H_5OH \cdot H_2ox$. Рассчитана его константа устойчивости в 1 *М* растворе HCl (см. табл. 2.5):

$$\beta = [C_6H_5OH \cdot H_2ox]/[C_6H_5OH][H_2ox] = 2{,}51 \pm 0{,}13.$$

Кривые влияния каждого из комплексантов в отдельности на образование оксалатно-фенолятного комплекса титана (ср. кривые *3* и *4*) также практически совпадают и меняются симбатно с положением кривых ассоциата $C_6H_5OH \cdot H_2ox$.

Влияние концентрации щавелевой кислоты на образование разнолигандного комплекса титана более сложно, чем фенола: с одной стороны, она необходима для формирования объединенного лиганда, а с другой — заметно уменьшает, особенно при концентрациях, превышающих 0,3 моль/л, концентрацию ионов TiO^{2+}, непосредственно реагирующих с объединенным лигандом, вследствие связывания их в бесцветные комплексы TiOox и $TiO\ (Hox)_2H_2ox$ (ср. кривые *3* и *4* на рис. 2.21).

Изучено влияние различных ионных форм щавелевой кислоты на формирование ассоциата $C_6H_5OH \cdot H_2ox$ [156]. Оказалось, что в его процессе принимает участие водород карбоксильной группы, образующий Н-связь с кислородом фенола. Симбатность зависимостей образования указанного ассоциата и его комплекса с титаном (см. рис. 2.21), большая ширина спектральных полос, а также диамагнитный эффект

в спектрах ПМР разнолигандного комплекса позволяют заключить, что комплекс TiO Hox · C_6H_5O содержит межлигандную водородную связь.

При pH ⩾ 0,7 помимо комплекса $TiOC_6H_5O$ · Hox получается разнолигандный комплекс с соотношением Ti : $C_6H_5O^-$, равным 1 : 2, о чем свидетельствуют расчеты (см. рис. 2.21, кривая *5*). По-видимому, его состав отвечает формуле Ti $(C_6H_5O \cdot Hox)_2$ или TiO $(C_6H_5OHox)_2^{2-}$.

Появлением объединенного лиганда, характером равновесий и механизмом формирования оксалатно-фенолятные комплексы имеют много общего с комплексами с основанием Шиффа [172, 173] с той лишь разницей, что в последних объединенный лиганд получается путем конденсации с выделением воды из молекул альдегида и амина, а смеси щавелевой кислоты с фенолом — путем образования межлигандной водородной связи.

Желтый оксалатно-фенолятный комплекс титана используется для обнаружения титана (IV), так как другие ионы металлов не дают окрашенных оксалатно-фенолятных комплексов. Эта реакция может служить хорошим примером повышения избирательности методов определения при использовании разнолигандных комплексов в фотометрическом анализе.

Еще одну большую группу разнолигандных комплексов с Н-связанными лиганд-лигандными ассоциатами составляют комплексы, в которых лигандами служат анионы различных комплексонов и роданид-ион [160, 174]. Из них наиболее полно изучены комплексы железа (III). Рассмотрим вначале РЛК, содержащие ЭДТА [161]. Железо (III) с ЭДТА дает комплекс FeY^- при pH 0,8—5,1 [66], его константа устойчивости

$$K = [FeY^-]/[Fe^{3+}][Y^{4-}] = 1{,}0 \cdot 10^{25}.$$

По данным [13], $K = 1{,}7 \cdot 10^{24}$. Кроме комплекса FeY^-, в котором ЭДТА выступает как гексадентный лиганд, при pH 0,5—0,9 возможно образование протонированных комплексов FeYH и $FeYH_2^+$, в которых дентатность лиганда равна пяти и четырем [13]. В случае роданидных комплексов железа (III) общие константы устойчивости следующие: $\beta_1 = 1{,}5 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 4{,}0 \cdot 10^3$; $\beta_3 = 1{,}0 \cdot 10^5$; $\beta_4 = 2{,}0 \cdot 10^6$; $\beta_5 = 1{,}7 \cdot 10^6$; $\beta_6 = 1{,}4 \cdot 10^6$.

Основная цель изучения тройной системы железо (III) — ЭДТА — SCN^- заключается в определении вклада ЭДТА-роданидного ассоциата в термодинамическую устойчивость РЛК. Равновесия образования однороднолигандных и ЭДТА-роданидных комплексов устанавливаются быстро. Комплекс FeY^- устойчив во времени, но роданидные комплексы железа (III) заметно обесцвечиваются вследствие восстановления железа роданид-ионом. Эта реакция катализируется ионами меди (II) [174]. При тех количествах меди (II), которые обычно содержатся в реактивах, скорость восстановления железа (III) составляет примерно 1 % в 1 мин.

Спектры поглощения роданидных комплексов железа (III) в присутствии ЭДТА при переменной кислотности представлены на рис. 2.22 (кривые *2*—*6*). Для сравнения приведены спектры поглощения родани-

да железа, не содержащего ЭДТА (кривая *7*) и комплексы железа (III) с ЭДТА в отсутствие роданида (кривая *1*). Из рис. 2.22 видно, что прибавление ЭДТА к роданидным комплексам приводит к новым комплексам, максимумы полос поглощения которых находятся при 420—440 нм (кривые *2—5*). Комплексы FeY^- и $FeYH$ в изучаемой области спектра практически не поглощают света (кривая *1*); для роданидного комплекса железа (при той же концентрации роданида) $\lambda_{макс}$ = 475 нм (кривая *7*). Расчеты по указанным константам показывают, что кривым *6* и *7* (см. рис. 2.22) соответствует комплекс $Fe(SCN)_5^{2-}$.

Понижение pH от 1,9 до 0,8 (кривые *2—4*) в тройной системе способствует образованию комплексов с $\lambda_{макс}$ = 420—435 нм. При дальнейшем подкислении смеси до pH 0,6 разнолигандный комплекс переходит в бинарный с $\lambda_{макс}$ = 475 нм. Спектрофотометрически установлено, что при pH 0,7 в растворе находится смесь комплексов с $\lambda_{макс}$ = = 435 и 475 нм.

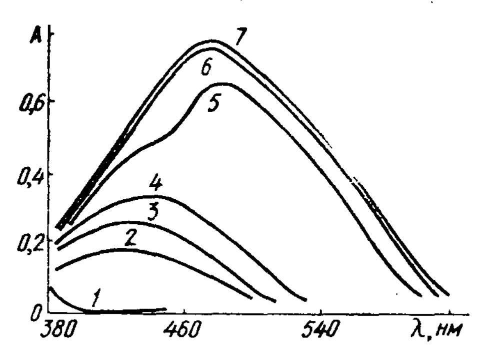


Рис. 2.22. Спектры поглощения комплексонатного (*1*), комплексонатно-роданидного (*2—5*) и роданидного (*6, 7*) комплексов железа (III) при $C_{ЭДТА}$ = = 0,05 моль/л (*1—6*), [KSCN] = 4 моль/л (*2—7*) и значениях pH 0,9 (*1*), 1,9 (*2*), 1,4 (*3*), 0,9 (*4*), 0,7 (*5*), 0,6 (*6, 7*)

Характер кривых *2—4* (см. рис. 2.22) нельзя объяснить только разрушением роданидного комплекса

$$Fe(SCN)_5^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows FeY^- + 5SCN^-, \quad (2.20)$$

так как в этом случае наблюдалось бы уменьшение интенсивности полосы с $\lambda_{макс}$ = 475 нм, а не ее сдвиг. Кроме того, РЛК в отличие от роданидного комплекса не экстрагируется органическими растворителями и почти не разрушается во времени.

Изучена зависимость формирования РЛК от кислотности. Найдено, что образование РЛК сопровождается протонированием:

$$FeY^- + mH^+ + nSCN^- \rightleftarrows FeYH_m(NCS)_n^{(n+1-m)-}.$$

Величину m можно найти, построив функцию $\lg [FeYH_m \cdot \cdot (SCN)_n^{(n+1-m)-}]/[FeY^-]$ от pH. Расчеты показали, что в образовании одного комплексного иона с $\lambda_{макс}$ = 425 нм участвует один ион водорода [160]. Из сопоставления кривых *2* и *4* на рис. 2.22 видно, что при pH 0,7—0,9 комплекс $FeYHNCS^-$ переходит частично в комплекс $FeY(HNCS)_2^-$ с $\lambda_{макс}$ = 435 нм

$$FeYHNCS^- + H^+ + NCS^- \rightleftarrows FeY(HNCS)_2^-$$

с константой образования

$$K = \frac{[FeY(HNCS)_2^-]}{[FeYHNCS^-][H^+][NCS^-]} = 1,5 \pm 0,3.$$

Область pH перехода (0,7 – 0,9) соответствует второй стадии протонирования комплексоната железа:

$$FeYH + H^+ \rightleftarrows FeYH_2^+.$$

Логарифмы констант устойчивости комплексов FeYH и $FeYH_2^+$ соответственно равны 15,25 и 8,72 [13].

Для оценки вклада межлигандной водородной связи в термодинамическую устойчивость РЛК целесообразно сопоставить влияние концентрации ЭДТА на выход комплекса с $\lambda_{макс}$ = 425 нм и на сдвиг вправо равновесия (2.20), в котором предполагается конкуренция между ЭДТА и пятью лигандами SCN в координационной сфере комплекса. Оказалось [160], что при pH 0,9, [KSCN] = 4 и [ЭДТА] = 0,05 моль/л

Таблица 2.12. **Расчет разрушения $Fe(SCN)_5^{2-}$ при добавлении ЭДТА по уравнению (2.20) ($C_{Fe(III)} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$, C_{KSCN} = 4,0 моль/л)**

$C_{ЭДТА}$, моль/л	pH 0,9		pH 2	
	$[Y^{4-}] \cdot 10^{20}$, моль/л	$[FeY^-]/[Fe(SCN)_5^{2-}]$	$[Y^{4-}] \cdot 10^{16}$, моль/л	$[FeY^-]/[Fe(SCN)_5^{2-}]$
0,002	0,50	$0{,}30 \cdot 10^{-4}$	0,60	**0,35**
0,010	2,50	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$	3,00	**1,75**
0,015	3,75	$2{,}25 \cdot 10^{-4}$	4,50	**2,62**
0,020	5,00	$3{,}00 \cdot 10^{-4}$	6,00	**3,50**
0.050	12,50	$7{,}50 \cdot 10^{-4}$	15,00	**8,85**

Примечание. Равновесную концентрацию Y^{4-} рассчитывали по уравнению

$$[Y^{4-}] = \frac{C_{ЭДТА} k_1 k_2 k_3 k_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3 k_1 + [H^+]^2 k_1 k_2 + [H^+] k_1 k_2 k_3 + k_1 k_2 k_3 k_4},$$

где $k_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$; $k_3 = 7{,}0 \cdot 10^{-7}$; $k_4 = 5{,}5 \cdot 10^{-11}$.

железо (III) практически полностью находится в виде разнолигандного комплекса $FeYHSCN^-$. Однако из расчетов равновесия (2.20) вытекает (табл. 2.12), что при pH 0,9 замещение роданид-ионов на анион ЭДТА практически не должно наблюдаться, так как соотношение $(FeY^-]/[Fe(SCN)_5^{2-}]$ не превышает $7{,}5 \cdot 10^{-4}$. Близкие результаты получаются и тогда, когда обесцвечивание роданидного комплекса должно осуществляться не с образованием формы FeY^-, а протонированной формы FeYH.

При отсутствии условий для протонирования комплексоната железа (III), т. е. при pH $\geqslant$ 2, рассчитываемое соотношение $[FeY^-]/[Fe(SCN)_5^{2-}]$ (см. табл. 2.12) полностью соответствует состоянию, наблюдаемому экспериментально. Детали этого исследования приведены в работе [160]. Оно сводилось к получению зависимостей $[FeYHNCS^-]$, $[FeY^-]$, $[FeY(H \cdot NCS)_2^-]$ и $[Fe(SCN)_5^{2-}]$ от pH.

Из сопоставления расчетных и экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы. При pH < 2 разнолигандный комплекс $FeYHSCN^-$ устойчивее бинарного FeY^- приблизительно на три-четыре порядка, что можно объяснить вкладом межлигандной водо-

родной связи. Подтверждена правильность примененных для расчетов констант устойчивости комплексонатных комплексов FeY^-, $FeYH$ и роданидного $Fe(SCN)_5^{2-}$, равных соответственно $1,7 \cdot 10^{24}$, $1,8 \cdot 10^{15}$ и $1,7 \cdot 10^{6}$.

Изучено влияние концентрации роданид-ионов при нескольких значениях pH и концентрациях ЭДТА (рис. 2.23) на образование РЛК. Расчеты подтвердили состав комплексов $FeYHSCN^-$ (при pH $> 0,8$). и $FeY(HSCN)_2^-$ (при pH $< 0,8$). Эти исследования позволили вычислить общую константу устойчивости комплекса $FeYHSCN^-$ [160]:

$$\beta = [FeYHNCS^-]/[FeY^-][H^+][SCN^-] = 16,2 \pm 2,9.$$

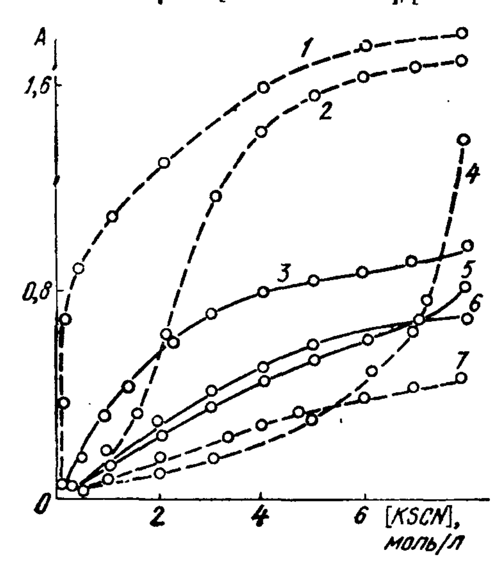


Рис. 2.23. Зависимость светопоглощения комплексов железа от [KSCN] при 425 (сплошные кривые) и 480 нм (штриховые кривые), pH 0,8 (*1—3*) и 1,5 (*4—7*), концентрации ЭДТА 0 (*1*), 0,01 (*2—5*), 0,05 моль/л (*6, 7*) ($C_{Fe} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л)

Методом ПМР проанализированы процессы протонирования различных комплексонов [36]. Установлено, что при подкислении первые два протона присоединяются к атомам азота. Так как атом азота дает более прочные водородные связи, чем атом серы [146, 147], можно считать, что устойчивость составного ЭДТА-роданидного лиганда обусловлена водородным мостиком $N - \overset{+}{H} \ldots NCS^-$. Аналогично образуется лиганд $Y(HNCS)_2^{4-}$, идущий на формирование комплекса $FeY \cdot (HNCS)_2^-$ с $\lambda_{макс} = 435$ нм. Можно допустить, что при pH 1,5, т. е. в условиях доминирования комплекса $FeYHNCS^-$, образование РЛК может осуществляться не только с участием составного лиганда, но и путем присоединения роданид-иона к предварительно протонированной форме комплексоната железа (III), доминирующей в растворе при pH 0,5—1,0 [13, с. 170]. При pH 0,7—1 более вероятно присоединение составных лигандов:

$$Fe(SCN)_x^{(x-3)-} + H_4YHNCS \rightleftarrows FeYHNCS^- + xSCN^-.$$

Полученные данные позволяют заключить, что в тройной системе Fe^{3+}— ЭДТА — SCN^- в зависимости от кислотности среды и концентрации лигандов ионы железа (III) находятся в виде следующих основных форм: FeY^-, $FeYHNCS^-$, $FeY(HNCS)_2^-$ и $Fe(SCN)_x^{(x-3)-}$. Одна форма переходит в другую при $[SCN^-] = 4,0$ и $C_{ЭДТА} = 0,05$ моль/л и таких значениях pH:

$$\underset{pH\ 1-3}{FeY^-} \rightleftarrows \underset{pH\ 0,7-0,9}{FeYHSCN^-} \rightleftarrows \underset{pH\ 0,6-0,7}{FeY(HNCS)_2^-} \rightleftarrows Fe(SCN)_5^{2-}.$$

Как показывают расчеты, увеличение концентрации ЭДТА и уменьшение концентрации роданида отодвигают границу существования комплексов $FeYHNCS^{-}$ и $FeY(HNCS)_2^{-}$ в более кислую область (см. рис. 2.23).

Методами растворимости и спектрофотометрии [175] показано, что аналогичные комплексонатно-роданидные комплексы образуют с ионами железа (III) также многие другие комплексоны, в частности комплексоны, взятые в виде кислот: иминодиуксусной (ИДА), нитрилтриуксусной (НТА), 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N^1,N^1-тетрауксусной (ДЦТА), N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной (ОЭДТА), диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА). Все они малорастворимы в воде, но растворяются в присутствии роданид-ионов при увеличении кислотности, как это наблюдалось в системе ЭДТА — SCN^{-} [161].

Количество ионов водорода, необходимых для переведения комплексонов в раствор в присутствии роданида, определяли pH-потенциометрически, для чего при 20 °С готовили серии растворов, содержащих 6 моль/л роданида натрия и переменные концентрации соляной кислоты. К 10 мл такого раствора добавляли навески $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л комплексонов. При растворении комплексонов повышается pH растворов, т. е. образование ассоциатов комплексонов с роданид-ионом сопровождается протонированием. Расчеты показали, что при растворении осадка один ион водорода присоединяется к молекуле комплексона независимо от природы последнего.

Все приведенные комплексоны, реагирующие с ионами металлов в кислой среде (при pH < 2) в присутствии роданид-ионов, находятся в виде ассоциатов, содержащих водородные связи, чем можно объяснить доминирование комплексонатно-роданидных комплексов над соответствующими однороднолигандными. Комплексонатно-роданидные комплексы дают также ионы серебра (I) и индия (III) [176]. Роль водородных лиганд-лигандных связей в их стабилизации не исследована.

2.14. Влияние величины заряда лигандов на прочность лиганд-лигандной Н-связи и устойчивость РЛК

Данный вопрос лучше всего изучить на примере комплексов, содержащих пирокатехин и тайрон. Сопоставление констант образования ассоциатов на основе пирокатехина и тайрона указывает на значительный вклад энтропийного фактора в величину энергии межлигандной водородной связи. Константы образования ассоциатов из пирокатехина и пирогаллола, как с ЭДТА (7,1 и 6,2), так и со щавелевой кислотой (0,34 и 0,40), близки между собой. Однако они намного превосходят значения констант устойчивости ассоциатов, образуемых тайроном с ЭДТА (табл. 2.13, $K_{уст} = 2,4$) и со щавелевой кислотой (0,05). Естественно, что сульфогруппы тайрона непосредственного участия в комплексообразовании, а также в формировании межлигандной связи не принимают, но благодаря им анионы тайрона $C_6H_2(SO_3)_2(OH)_2^{2-}$ имеют большой отрицательный заряд по сравнению с электронейтральными

молекулами пирокатехина или пирогаллола. Это ведет к сильному различию в гидратации, что, в свою очередь, препятствует образованию лиганд-лигандных связей в ассоциатах и разнолигандных комплексах. По крайней мере часть гидратной оболочки функциональных групп лигандов должна быть удалена при получении не только разнолигандных, но и бинарных комплексов, что сопровождается повышением энтропии. На необходимость вытеснения воды при формировании лиганд-лигандной связи указывают исследования по влиянию посторонних, не участвующих в комплексообразовании, но понижающих активность воды электролитов на концентрацию некоторых лиганд-лигандных ассоциатов и соответствующих им РЛК. Спектрофотометрические параметры для пирокатехинатно-щавелевокислого ассоциата $H_2ox \cdot H_2R$ и оксалатно-пирокатехинатного комплекса титана $TiHoxR_2^-$ приведены в табл. 2.14. Они аналогичны результатам исследования донорно-акцепторного взаимодействия между щавелевой и серной кислотами [162], степень ассоциации которых повышается при увеличении концентрации хлорной кислоты, понижающей активность воды в растворах за счет ее связывания в сольваты.

Таблица 2.13. **Константы устойчивости ассоциатов и константы равновесия РЛК тантала и ниобия**

Ассоциат	$K_{уст}$	$\frac{[NbYHL]}{[NbO(OH)L][H_4Y]}$	$\frac{[TaYHL]}{[TaO(OH)L][H_4Y]}$
$H_5Y \cdot H_2R^+$	7,1±0,3	$2{,}0 \cdot 10^5$	$5{,}9 \cdot 10^4$
$H_5Y \cdot H_2pg^+$	6,2±0,2	$4{,}8 \cdot 10^4$	$1{,}1 \cdot 10^4$
$H_5Y \cdot H_2tir^-$	2,4±0,3	$6{,}5 \cdot 10^3$	$3{,}2 \cdot 10^3$

Таблица 2.14. **Зависимость образования щавелевокисло-пирокатехинатного ассоциата и оксалатно-пирокатехинатного комплекса титана от концентрации индифферентного электролита (перхлората натрия) при pH 1,0 ($C_{H_2ox} = 0,2$, $C_{H_2R} = 0,5$, $C_{Ti(IV)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)**

Параметр	c_{NaClO_4}, моль/л					
	0	1	2	3	4	5
$A^{330\ нм}_{H_2R \cdot H_2ox}$	0,210	0,228	0,256	0,280	0,315	0,342
$A^{400\ нм}_{TiHoxR_2^-}$	0,586	0,618	0,679	0,712	0,771	0,820

Влияние заряда лиганда на устойчивость РЛК демонстрируют зависимости оптической плотности оксалатно-пирокатехинатного и оксалатно-тайронатных комплексов тантала (V) от pH (рис. 2.24). Слабая Н-связь, существующая между биоксалат-ионами и сильногидратированными высокозарядными тайронат-ионами, мало способствует получению устойчивого РЛК. Последний легко переходит либо в оксалатный $TaOox_2^-$ (при pH < 2,5), либо в тайронатный комплекс $TaO(tir)_2^{5-}$

(при pH > 3). В зависимости от концентрации лигандов доминируют два типа РЛК: $Taox(tir)_2^{5-}$ и $Ta(ox)_2tir^{3-}$. Доля третьего комплекса $Ta(Hox \cdot tir)_2^{5-}$, содержащего межлигандную H-связь, невелика. Последний образуется лишь в узком интервале кислотности при pH < 2 [178].

Для комплексов титана (IV) результаты аналогичны, в чем легко убедиться, если сопоставить ряды устойчивости ассоциатов щавелевая кислота — фенолы и оксалатно-фенолятных комплексов титана. Комплексы титана с многоатомными фенолами разрушаются при увеличении кислотности в связи с уменьшением концентрации анионных форм фенолов (рис. 2.25, кривые 1—3). Учитывая, что титан (IV) с фенолом при pH 0—6 комплексов практически не дает и принимая во внимание данные рис. 2.25, можно по устойчивости комплексы титана с фенолами расположить в ряд: фенол ≪ пирокатехин < пирогаллол ≪ тайрон.

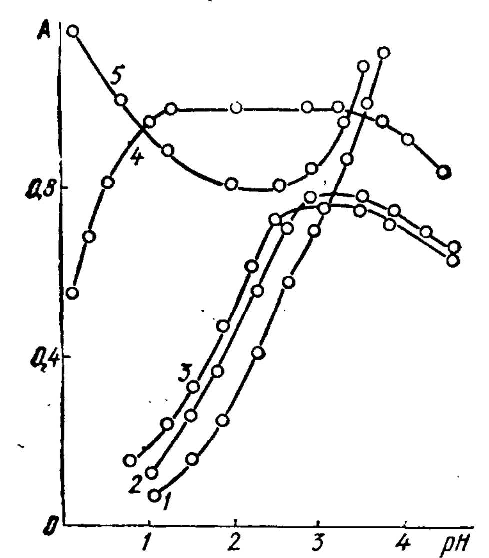


Рис. 2.24. Влияние кислотности на образование тайронатного (1, 4), оксалатно-тайронатных (2, 3) и оксалатно-пирокатехинатного (5) комплексов тантала при $C_{Ta} = 1 \cdot 10^{-4}$ (1—4) и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (5), $C_{H_2tir^{2-}} = 0,1$ моль/л (1—4); $[H_2R] = 1$ моль/л (5); $[H_2ox] = 0,1$ (2), (3) и 0,15 моль/л (5); $l = 1$ см; $\lambda = 340$ (1, 4), 380 (2, 3) и 400 (5) нм

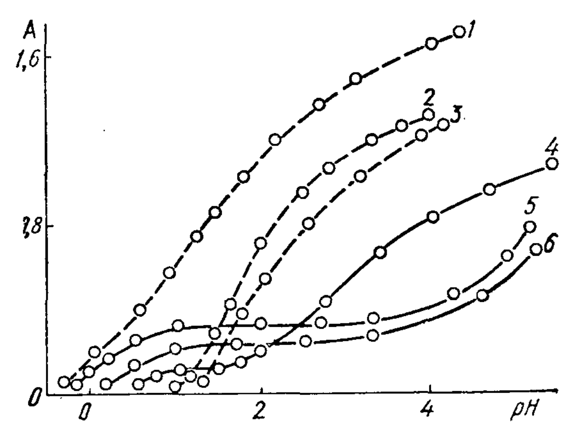


Рис. 2.25. Влияние pH на оптическую плотность тайронатного (1), пирогаллолатного (2), пирокатехинатного (3), оксалатно-тайронатного (4), оксалатно-пирогаллолатного (5) и оксалатно-пирокатехинатного (6) комплексов титана ($C_{Ti} = 1 \cdot 10^{-4}$, $[H_2ox] = 0,2$, $[H_2R] = 0,1$ моль/л; $\lambda = 400$ нм)

Для комплексов титана, образующихся в присутствии щавелевой кислоты (см. рис. 2.25, кривые 4—6), наблюдается иная картина. Пирокатехинатные и пирогаллолатные комплексы, полученные в присутствии щавелевой кислоты, заметно устойчивее, чем образующиеся в ее отсутствие. Еще больше повышается устойчивость в случае оксалатно-фенолятных комплексов $TiOHox \cdot C_6H_5O$ и $Ti(Hox \cdot C_6H_5O)_2$ [171]. Сопоставление кривых 1 и 4 (см. рис. 2.25) показывает, что образование оксалатно-тайронатного комплекса для титана не характерно. Несмотря на то что тайронатный комплекс $Ti(tir)_2^{4-}$ заметно устой-

чивее аналогичных пирокатехинатного и пирогаллолатного (он образуется даже при pH ~ 0), в присутствии щавелевой кислоты он сравнительно легко разрушается (особенно при pH < 2) до бесцветного $TiOox_2^{2-}$ и других оксалатных комплексов [165].

Небольшая доля (до 10 % общей концентрации титана) разнолигандных комплексов $Tiox(tir)_2^{6-}$ и $Tiox_2tir^{4-}$ спектрофотометрически обнаружена при pH 2—4. При pH > 3 оксалатно-тайронатные комплексы переходят в тайронатные. Следовательно, по способности образовывать оксалатно-фенолятные комплексы титана фенолы можно расположить в ряд: фенол $>$ пирогаллол $\geqslant$ пирокатехин $\gg$ тайрон. Полное совпадение рядов фенолов по способности давать ассоциаты со щавелевой кислотой и оксалатно-фенолятные комплексы титана показывает, что высокозарядные лиганды хуже образуют как лиганд-лигандные ассоциаты, объединяемые водородной связью, так и соответствующие разнолигандные комплексы по сравнению с аналогичными по строению лигандами, но обладающими меньшим зарядом. Экспериментальные данные о наличии водородной связи во всех ЭДТА-фенолятных комплексах тантала и ниобия приведены в гл. 4.

Небольшая прочность межлигандной водородной связи в ЭДТА-тайронатных комплексах тантала и ниобия заметно влияет на характер равновесий. Так, анион ЭДТА легко вытесняется вторым анионом тайрона из ЭДТА-тайронатного комплекса ниобия:

$$NbYHtir^{2-} + H_2tir^{2-} + OH^- \rightleftarrows NbO(tir)_2^{5-} + H_2Y^{2-} + 2H^+.$$

В случае pH 1,4 разнолигандный комплекс разрушается при $[H_2tir^{2-}] \geqslant 0{,}12$ моль/л, в то время как вытеснение ЭДТА пирокатехином и пирогаллолом не наблюдается даже при концентрациях, в десять раз больших. Концентрации многоатомных фенолов, необходимые для образования ЭДТА-фенолятных комплексов ниобия (или тантала), близки между собой, на что указывает величина константы равновесия для комплексов ниобия:

$$k = [NbYHtir^{1-}]/[NbOYH][H_2tir^{2-}] = 93{,}3 \pm 2{,}1.$$

Для пирокатехина и пирогаллола соответствующие константы равны $62{,}5 \pm 1{,}0$ и $90{,}9 \pm 1{,}1$. Меньшая прочность связей ниобия и тантала с ЭДТА в комплексах $NbYHtir^{2-}$ и $TaYHtir^{2-}$ (из-за слабости межлигандной связи $YH^{3-}...tir^{4-}$) по сравнению с комплексами пирокатехина и пирогаллола приводит к тому, что оптическая плотность ЭДТА-пирокатехинатного и ЭДТА-пирогаллолатного комплексов ниобия не меняется в широком интервале концентраций многоатомного фенола, в то время как для тайрона интервал довольно узкий и составляет 0,04—0,09 моль/л.

Комплексы с малой прочностью межлигандной водородной связи намного легче разрушаются при действии маскирующих веществ. Для аналитической химии большую ценность представляют те РЛК, которые содержат прочные межлигандные связи (см. рис. 2.24 и 2.25). Они меньше подвержены влиянию кислотности среды. Применение их в аналитической химии обеспечивает бо́льшую точность анализа, чем комплексов, легко разрушающихся при изменении кислотности среды или наличия посторонних комплексантов.

ГЛАВА 3

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА, ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, ЭКСТРАКЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА

3.1. Общая характеристика систем с переносом протона или иона

Кислотно-основное равновесие

$$AH + B \rightleftarrows A^{-} + BH^{+} \quad (3.1)$$

и образование слабой водородной связи

$$AH + B \rightleftarrows A - H \ldots B \quad (3.2)$$

являются крайними положениями непрерывного ряда состояний, отличающихся величиной смещения протона между атомами А и В. Следовательно, во всех случаях образования водородных связей речь идет о переносе протона от протонодонорного атома А к электронодонорному атому В. Как показано в гл. 2, вместе с удлинением связи А—Н происходит уменьшение частоты ν_{A-H} валентных колебаний и силовой постоянной k_{A-H}. Замена протона на ионы дейтерия позволила установить, что смещение частоты ν_{O-D} при образовании связей O—D...O коррелирует с изменением расстояния O — D, измеренного методом нейтронографии [121]. В результате увеличения межатомного расстояния r_{A-H} на величину Δr_{A-H} повышается дипольный момент μ на величину $\Delta\mu$.

Экспериментальные измерения $\Delta\mu$ и расчет отношения $\Delta\mu/\Delta r_{A-H}$ позволяют понять структуру водородных связей. Рассчитано, что отношение $\Delta\mu/\Delta r_{A-H}$ равно $1{,}58 \cdot 10^{-19}$ Кл/нм величины Δr при условии, что образование Н-связи рассматривается только как перемещение протона вдоль оси А — В. Однако экспериментально найденная величина $\Delta\mu/\Delta r$ приблизительно в два раза больше расчетной. Такой результат можно получить при условии, что перенос протона вдоль оси А — В сопровождается обратной миграцией электронного заряда протона к атому А. Этот вывод полностью согласуется с квантовохимическим рассмотрением электронного строения систем с водородными связями и результатами их исследования методом ПМР (см. гл. 2).

Для электроно-донорно-акцепторных комплексов (двуцентровых) наблюдается линейная зависимость между увеличением дипольного момента $\Delta\mu$ и повышением энтальпии — ΔH, а для водородных связей зависимость более сложная. При $\Delta H > 50$ кДж/моль большинство водородных связей относится к типу связей с переносом протона [121].

Увеличение расстояния r_{A-H} в системе A — H — B представляет собой частный случай удлинения связи между двумя атомами в молекуле, один из которых принимает участие в донорно-акцепторном взаимодействии с электронодонорным атомом другой молекулы. Например, расстояние между двумя атомами в молекуле брома равно 0,228 нм. В твердом состоянии в электроно-донорно-акцепторном комплексе брома с 1,4-диоксаном

$$Br - Br \ldots O\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}O$$

согласно рентгеноструктурным данным длина связи Br—Br составляет 0,231 нм [121]. Применение эффекта Мессбауэра для изучения структуры молекулярных комплексов дало результаты, которые соответствуют описанной картине. Так, распределение парциальных зарядов на атомах иода в комплексах иод — растворитель в зависимости от природы последнего оказалось следующим: этиловый эфир — 0,14 и +0,07, пиридин —0,45 и +0,29, гексаметилентетрамин — 0,45 и +0,37 [121].

Комплекс с водородной связью отличается от комплекса с переносом протона только степенью переноса атома водорода в трехцентровом фрагменте A—H ... B. Это становится очевидным при численной характеристике величины переноса. Если обозначить межатомные расстояния в исходных молекулах через r^0, а в ассоциатах — через r, то справедливость неравенства $r_{A-H}/r^0_{A-H} < r_{H...B}/((r^0_A + r^0_B)$ указывает на наличие комплекса с водородной связью, а обращение неравенства — на образование в системе комплекса с переносом протона. Знак равенства между левой и правой частями обозначает наличие сильной водородной связи, например $OH_3^+ ... OH_2$, $F^- ... H^+ ... F^-$, $H_2O ... H^+ ... F^-$ и др. [154].

На степень переноса протона в трехцентровом фрагменте A—H...B влияют величины констант кислотной диссоциации кислоты A—H и константы протонирования электронодонора B. Следует ожидать, что в одном и том же растворителе их увеличение будет сопровождаться образованием более полярной структуры, вплоть до ионной пары A^-—HB^+.

Ассоциаты с переносом протона получаются в системах, содержащих способные к протонированию атомы азота, кислорода и фосфора. Интерес к данным системам обусловлен их широким практическим применением, особенно систем, где роль атома B в фрагменте A—H...B играют атомы азота, в первую очередь системы, содержащие высокомолекулярные амины. Соли высокомолекулярных аминов, нерастворимые, как и сами амины, в воде, хорошо растворяются в органических растворителях (четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле, насыщенных углеводородах и др.) и могут играть роль типичных анионообменников:

$$(AH)^+ L^-_{о.ф} + MB^-_{n(в.ф)} \rightleftarrows (AH)^+ MB^-_{nо.ф} + L^-_{в.ф}.$$

Раствор $(AH)^+L^-$ в органическом растворителе часто называют жидким ионитом, так как для него наблюдаются закономерности, присущие обычным анионитам в L-форме, в частности повышение степени экстракции при увеличении заряда ацидокомплекса и зависимость константы ионного обмена от природы противоиона L^-. Из высокомолекулярных аминов наиболее широко используются триоктиламин, трибензиламин, дифенилгуанидин и прочие третичные, некоторые вторичные и даже первичные амины [40, 179—182]. В состав экстрагирующихся комплексов могут входить фенолы [183], флуороны [184] и т. п.

Описано [60] разделение ниобия и титана с помощью экстракции триоктиламином при различной концентрации соляной кислоты. Примечательно, что при экстракции ниобия и тантала из фторидных растворов ароматическими углеводородами или кетонами в органическую фазу переходят несодержащие кислород фторидные комплексы указанных элементов, чем и основано разделение близких по свойствам ионов этих металлов. Применяя ионообменный экстрагент (триоктиламин), Е. С. Пальшин и Л. А. Иванова [185] в органической фазе идентифицировали комплексы $(TOA \cdot H)\,HNb\,(OH)_2F_5$ и $(TOA \cdot H) \times HTa\,(OH)\,F_6$. Показана возможность отделения ниобия от некоторых металлов из фторидных растворов высокомолекулярными вторичными и третичными аминами [60]. Жидкие ионообменники можно использовать для определения констант равновесия при образовании ацидокомплексов [186].

Имеются работы, посвященные экстракционно-фотометрическому определению металлов при экстракции их окрашенных комплексов аминами. Так, Т. Я. Ягнятинская и В. А. Назаренко [187] предложили экстракционно-фотометрическое определение ниобия в виде комплекса с пирокатехином и трибензиламином. Хорошо экстрагируются триоктиламином некоторые окрашенные комплексы с ксиленоловым оранжевым и другими металлохромными индикаторами. Для понимания механизма экстракции, по-видимому, большое значение имеет тот факт, что металлохромный индикатор с высокомолекулярным амином дает соединение, переходящее в органическую фазу при экстракции. Такое же соединение обнаружено между триоктиламином и эриохромом черным Т при экстракции окрашенного комплекса магния с этим реактивом ($E_{555} = 5{,}5 \cdot 10^4$) [188]. Заметим, что высокомолекулярные амины способны экстрагировать не только в солевой, но и в нейтральной форме амина (экстракция имеет место в щелочной среде, где солевая форма отсутствует). Ассоциат между галлионом и триоктиламином обнаружен в тройных системах галлий (индий) — галлион — триоктиламин.

3.2. Методы изучения межлигандных ассоциатов, образуемых высокомолекулярными аминами с фенолами и карбоновыми кислотами

Для исследования процессов образования комплексов с переносом протона применяются методы растворимости, распределения между различными несмешивающимися растворителями, электронной, ЯМР-,

ИК-, ЯКР-спектроскопии, а также электропроводности и определения дипольного момента.

Метод растворимости применяется для определения состава и устойчивости молекулярных комплексов при условии малой растворимости одного из компонентов. В частности, пирокатехин и пирогаллол хорошо растворяются в воде, но мало растворяются в насыщенных углеводородах.

Для изучения растворимости фенолов готовились серии растворов с переменной концентрацией ТОА в *н*-гептане. В каждый раствор

Таблица 3.1. **Расчет константы устойчивости комплекса ТОА с пирокатехином**

$C_{ТОА}$, моль/л	$C_{H_2R} \cdot 10^3$, моль/л	$[ТОА \cdot H_2R] \cdot 10^3$, моль/л	$[ТОА] \cdot 10^4$, моль/л	$K_{ТОА \cdot H_2R}$
—	0,85	—	—	—
0,001	1,68	0,83	1,7	5,8
0,002	2,58	1,73	2,7	5,8
0,003	3,46	2,61	3,9	7,9
0,004	4,30	3,45	5,5	7,4
0,005	5,19	4,24	7,6	6,6

добавляли навеску очищенного фенола (пирокатехина или пирогаллола) (0,25 г) и встряхивали на протяжении трех суток до достижения равновесия при 20 °С. Концентрацию фенолов в растворе определяли перманганатометрически [189], а также спектрофотометрически по поглощению при 265, 270 и 280 нм пирогаллола, фенола и пирокатехина соответственно.

Результаты опытов по растворимости пирокатехина и пирогаллола в растворах ТОА приведены в табл. 3.1 и 3.2, из которых видно, что

Таблица 3.2. **Расчет константы устойчивости комплекса ТОА с пирогаллолом**

$C_{ТОА}$, моль/л	$C_{H_2pg} \cdot 10^3$, моль/л	$[ТОА \cdot H_2pg] \times 10^3$, моль/л	$[ТОА] \cdot 10^3$, моль/л	$K_{ТОА \cdot H_2pg}$
—	0,18	—	—	—
0,001	0,69	0,51	0,49	5,7
0,002	1,13	0,95	1,05	5,0
0,003	1,63	1,45	1,55	5,2
0,004	2,11	1,93	2,07	5,2
0,005	2,67	2,49	2,51	5,9

пирокатехин и пирогаллол заметно переходят в раствор только в присутствии ТОА. Расчеты показали, что пирокатехин и пирогаллол, имеющие различное количество ОН-групп, образуют с амином комплексы одинакового состава, в которых отношение многоатомный фенол : ТОА = 1 : 1 (рис. 3.1). Равновесные концентрации ТОА вычисляют по разности между общей его концентрацией и концентрацией комплекса. Последнюю величину находили по разности между общей концентрацией фенола и растворимостью в отсутствие ТОА. Полимеризацией ТОА можно пренебречь, так как она происходит при больших концентрациях, чем те, которые применялись в опытах [180].

По данным растворимости рассчитаны константы устойчивости комплексов. Как видно из табл. 3.1 и 3.2, их средние значения при 20 °С следующие:

$$K_{TOA \cdot H_2R} = [TOA \cdot H_2R]/[TOA][H_2R] = (6{,}7 \pm 0{,}8) \cdot 10^3,$$

$$K_{TOA \cdot H_2pg} = [TOA \cdot H_2pg]/[TOA][H_2pg] = (5{,}4 \pm 0{,}3) \cdot 10^3.$$

Так как растворимость фенола в *н*-гептане в отсутствие амина довольно большая (0,18 моль/л), изучать его взаимодействие с ТОА методом растворимости оказалось нецелесообразным. Однако образование молекулярного комплекса можно наблюдать спектрофотометрически при 280—290 нм, где оптическая плотность смеси компонентов неаддитивна. Исследование серии растворов с постоянной концентрацией ТОА и переменной концентрацией фенола (рис. 3.2) позволило рассчитать константу

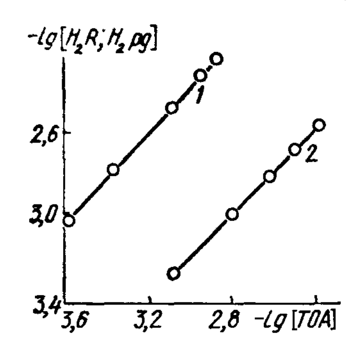


Рис. 3.1. Влияние ТОА на растворимость пирокатехина (*1*) и пирогаллола (*2*) при 293 К

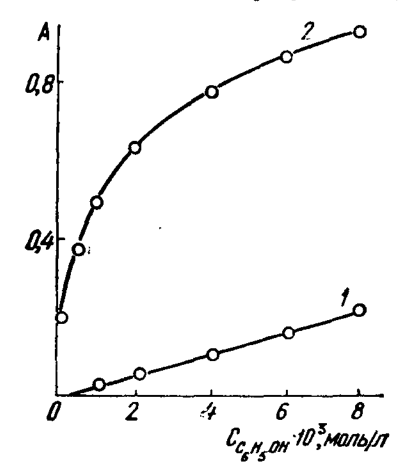


Рис. 3.2. Оптическая плотность растворов фенола (*1*) и смесей фенола с триоктиламином (*2*) при 285 нм и $C_{TOA} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$$K = [TOA \cdot C_6H_5OH]/[TOA][C_6H_5OH] = (2{,}2 \pm 0{,}8) \cdot 10^3.$$

Равновесные концентрации компонентов вычислены для разных концентраций фенола с помощью балансных уравнений

$$[TOA \cdot C_6H_5OH] + [TOA] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$[C_6H_5OH] = C_{C_6H_5OH} - [TOA \cdot C_6H_5OH],$$

$$A = E_{C_6H_5OH}C_{C_6H_5OH} + E_{TOA}[TOA] + E_{C_6H_5OH \cdot TOA} \cdot [C_6H_5OH \cdot TOA],$$

где A — оптическая плотность; E — молярный коэффициент. Таким образом, все три фенола, независимо от количества ОН-групп, дают с ТОА молекулярные комплексы одинакового состава и практически одинаковой устойчивости.

Спектры ЯМР. При изучении спектров ЯМР растворителем служил четыреххлористый углерод. Спектры ЯМР снимались на приборе фирмы Тэсла типа BF 487 С с рабочей частотой 80 мГц. В качестве стандарта использовался гексаметилдисилоксан. Концентрацию ТОА

в исходных растворах устанавливали титрованием раствором хлорной кислоты в концентрированной уксусной кислоте с индикатором метиловым фиолетовым.

В спектре ЯМР раствора фенола наблюдаются два сигнала (рис. 3.3, *а*). Один из них, в области 7—7,4 м. д., обусловлен протонами бензольного кольца, и его положение почти не зависит от концентрации фенола. Положение другого сигнала, соответствующего протонам ОН-группы, определяется концентрацией фенола (химический сдвиг для концентрации фенола 0,1 моль/л δ = 4,55 м. д., а для 0,3 моль/л — 5,4 м. д. при 20 °С) и температурой раствора, что свидетельствует об ассоциации фенола [150]. Соотношение площадей сигналов составляет 5 : 1.

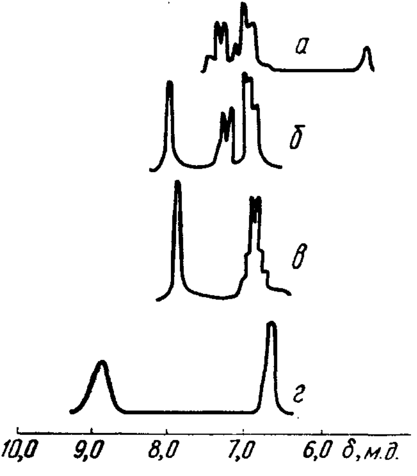


Рис. 3.3. Спектры ЯМР систем три октиламин — фенолы в CCl_4:

а — фенол; *б* — фенол + ТОА; *в* — H_2R + ТОА, *г* — H_2pg + ТОА (концентрации компонентов — 0,3 моль/мол)

При введении в систему эквимолярного количества ТОА (рис. 3.3, *б*) положение сигнала ОН-группы резко меняется — он смещается в область слабых полей относительно сигнала кольцевых протонов (δ = 8,04 м. д.), что указывает на появление между фенолом и ТОА соединения с водородной связью. Сравнение сигналов кольцевых протонов в спектре ЯМР растворов свободного фенола и в присутствии ТОА показывает, что вследствие образования водородной связи фенол — амин произошло перераспределение электронной плотности в различных положениях кольца и изменились константы спин-спинового взаимодействия протонов (см. рис. 3.3, *а*, *б*). Величины химических сдвигов протонов гидроксильных групп и ядра фенолов различной атомности при взаимодействии с ТОА приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. **Величины смещений сигналов протонов фенола, пирокатехина и пирогаллола при взаимодействии с ТОА**

Система	$c_{фенол}$, моль/л	δ, м. д.	
		—ОН	Протоны ядра
Фенол	0,3	5,40	7,37; 7,00
	0,1	4,55	7,36; 6,99
Фенол + ТОА (1 : 1)	0,3	8,04	7,31; 6,96
	0,1	7,79	7,36; 6,99
H_2R + ТОА (1 : 1)	0,3	8,12	6,89
H_2R + ТОА (1 : 2)	0,3	7,92	6,89
H_2pg + ТОА (1 : 1)	0,5	8,87	6,65

Формирование молекулярных комплексов в системе пирокатехин — ТОА, наблюдаемое методом растворимости, прослеживается в

CCl_4 и с помощью метода ЯМР. Так, в присутствии ТОА сигнал протонов ОН-групп, как и в системе с фенолом, смещается в область слабых полей (см. рис. 3.3, *в*). Сравнение площадей сигналов ОН-группы и бензольного кольца (это соотношение равно 1 : 2) показывает, что в формировании водородных связей принимают участие обе функциональные группы пирокатехина. Максимальное смещение сигнала протонов группы ОН в область слабых полей достигается при соотношении ТОА : H_2R = 1 : 1.

Известно [121], что ассоциация некоторых фенолов с сильными основаниями (замещенными пиридинами, некоторыми аминами) сопро-

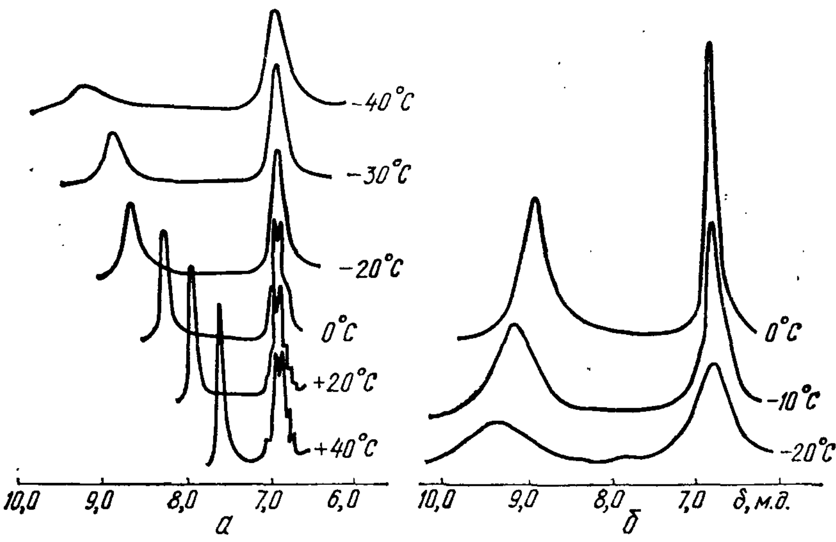


Рис. 3.4. Температурная зависимость спектра ЯМР системы H_2R — ТОА (*а*) и H_2pg — ТОА (*б*) в CCl_4 ($C_{H_2R} = 0{,}3$; $C_{H_2pg} = C_{TOA} = 0{,}5$ моль/л)

вождается образованием ионных форм, в которых протон гидроксильной группы фенола переходит на атом азота или кислорода основания. Подобная ионизация тем более значительна, чем выше кислотные свойства доноров протонов. Естественно, что степень ассоциации повышается при переходе от кислород- к азотсодержащим основаниям, которые являются более сильными донорами электронов. Степень переноса протона в трехцентровой системе А — Н...В зависит от электронодонорных свойств атома В.

Наличие водородной связи в органическом комплексе пирокатехин (фенол, пирогаллол) — амин с участием ОН-групп подтверждено при изучении температурной зависимости сигнала протонов группы ОН, наблюдающегося в области слабых полей (рис. 3.4, *а*, табл. 3.3). При температуре выше комнатной сигнал протона смещается в область сильных, а с понижением температуры — в область слабых полей, приближаясь к положению сигнала в $(Alk)_3NH^+$, т. е. сигнала аминного протона в солевой форме ТОА.

С изменением температуры меняется степень ассоциации комплексов и экранирование протона ОН-групп. Так как время жизни водо-

родной связи достаточно мало, химический сдвиг сигнала протонов рядом стоящих OH-групп фенолов соответствует среднему экранированию для имеющихся состояний. Наблюдаемая температурная и концентрационная зависимость химических сдвигов — общее явление для систем с водородной связью [150].

В системе пирогаллол — ТОА — четыреххлористый углерод при относительном содержании компонентов 1 : 1 в спектре ЯМР имеются два сигнала с одинаковой площадью (рис. 3.3, *г*). При этом сигналы свободных OH-групп (в области сильных полей) не обнаруживаются. Полученные данные указывают на участие в образовании молекулярного комплекса ТОА · H_2pg всех трех протонов OH-групп пирогаллола. Из температурной зависимости спектра ЯМР комплекса ТОА · H_2pg (рис. 3.4, *б*) видно, что линия с химическим сдвигом $\delta = 8{,}87$ м. д. обусловлена протонами OH-групп пирогаллола.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие важные выводы. В обнаруживаемых методами растворимости, спектрофотометрии и ЯМР молекулярных комплексах ТОА с фенолом, пирокатехином и пирогаллолом соотношение компонентов равно 1 : 1 независимо от количества OH-групп в фенолах. Все OH-группы многоатомных фенолов в одинаковой степени принимают участие в формировании водородных связей с переносом протона, давая при этом структуры

$(Alk)_3N$ (H:O, H:O) и $(Alk)_3N$ (H:O, H:O, H:O)

Степень переноса протона от кислорода фенола к азоту ТОА повышается с понижением температуры, приближаясь к ионным формам типа $\gt NH^+ \ldots O^-$ — при $T \leqslant 247$ K.

3.3. Состав и структура ассоциатов, образуемых высокомолекулярными аминами при экстракции фенолов

Азотсодержащие ионообменники (аниониты) сорбируют фенолы из водных растворов и других сред [190, 191]. Как было показано, высокомолекулярные амины широко используются для ионообменной экстракции многих элементов. Для количественной характеристики сорбции необходимо знание степени и механизма процесса.

В работе [192] извлечение пирокатехина триоктиламином объясняется взаимодействием ТОА с пирокатехином как двухосновной кислотой, т. е. образованием соединения $(TOA \cdot H)_2C_6H_4O_2$. В то же время, согласно данным [193] по изучению взаимодействия ТОА с фенолом, пирокатехином и пирогаллолом методами растворимости, спектрофотометрии и ПМР, все три фенола независимо от атомности дают с ТОА ассоциаты одного и того же состава с соотношением компонентов 1 : 1. Представляло интерес исследовать экстракцию триоктиламином

этих же фенолов для определения состава ассоциатов, получающихся в условиях экстракции.

Изучены зависимости коэффициентов распределения фенолов в отсутствие и в присутствии ТОА от кислотности. Оказалось, что в отсутствие ТОА в органическую фазу переходит только фенол с коэффициентом распределения $D = 0{,}40$, который экстрагируется по сольватному механизму. Пирокатехин и пирогаллол в отсутствие ТОА *н*-гептаном практически не извлекаются из-за гидрофильности OH-групп. Данные по экстракции фенола, пирокатехина и пирогаллола в присутствии ТОА при различных pH (табл. 3.4—3.6) свидетельствуют

Таблица 3.4. **Состав экстрагирующегося ассоциата фенола с ТОА и коэффициент распределения в зависимости от pH**

Показатель	—0,20	0,10	0,31	0,72	0,95	1,40	1,94	2,40	2,76	4,5
D	4,28	4,76	5,25	6,27	5,83	5,20	1,89	1,03	0,46	0,41
$C_{TOA}/C_{C_6H_5OH}$	1,23	1,20	1,19	1,16	1,18	1,19	1,54	1,96	2,78	3,45

Таблица 3.5. **Состав экстрагирующегося ассоциата пирокатехина с ТОА и коэффициент распределения в зависимости от pH**

Показатель	0,20	0,40	0,75	1,11	1,70	2,00	2,75	4,16
D	1,78	1,98	2,28	2,28	1,20	0,67	0,30	0,06
C_{TOA}/C_{H_2R}	1,56	1,49	1,43	1,43	1,82	2,50	4,35	20,0

Таблица 3.6. **Состав экстрагирующегося ассоциата пирогаллола с ТОА и коэффициент распределения в зависимости от pH**

Показатель	—0,20	0,10	0,32	0,65	0,95	1,40	1,83	2,70	4,50
D	32,2	35,5	35,5	42,6	42,5	35,5	26,8	25,3	24,0
C_{TOA}/C_{H_3pg}	1,03	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,04	1,04	1,04

о том, что отношение ТОА : фенолы = 1 : 1 независимо от атомности последних. Учитывая, что пирокатехин и пирогаллол *н*-гептаном в отсутствие ТОА практически не экстрагируются, а также на основании экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что соединения, в которых ТОА : пирокатехин = 2 : 1 и ТОА : пирогаллол = = 2 : 1 и 3 : 1, по-видимому, не образуются. Различия в предполагаемых составах экстрагирующихся ассоциатов ($H_2R \cdot$ ТОА [190] и $H_2R \cdot 2$ТОА [192]) вызваны, вероятно тем, что сведения о составе ассоциатов [192] получены косвенным методом (по влиянию концентрации пирокатехина в водной фазе на его экстракцию), а данные [190] — аналитическим определением концентрации компонентов ассоциата в органической фазе. Это уточнение важно, так как химизм экстракции различных фенолов основными экстрагентами значительно отличается в обоих подходах.

Фенол и пирокатехин хорошо экстрагируются из сильнокислых растворов (pH < 2), при контакте с которыми ТОА дает солевую форму $(ТОА \cdot H)_2SO_4$ (см. табл. 3.4 и 3.5). Величина соотношения $[ТОА]/[C_6H_5OH]$ свидетельствует о том, что органическая фаза наряду с ассоциатом $(ТОА \cdot H \cdot C_6H_5OH)_2SO_4$ содержит свободный фенол, не связанный с ТОА. Из табл. 3.4 и 3.5 вытекает также, что ассоциаты фенола и пирокатехина с молекулярной формой ТОА, обнаруженные методами растворимости, спектрофотометрии и ПМР [193], в условиях экстракции почти не образуются. Такой комплекс получается и экстрагируется в системе ТОА — пирогаллол. При pH 4,50 (см. табл. 3.6) ТОА в органической фазе находится в форме основания, а не соли. На это указывает тот факт, что в условиях, когда практически весь пирогаллол перешел в органическую фазу, величина pH водной фазы не изменилась. Из зависимости логарифмов коэффициентов распределения фенола, пирокатехина и пирогаллола от кислотности (рис. 3.5, кривые 3, 4 и 1 соответственно) видно, что при pH < < 0 экстракция всех фенолов в той или иной мере уменьшается за счет образования солевых форм ТОА, в которых соотношение HSO_4^- : ТОА > > 1 : 2.

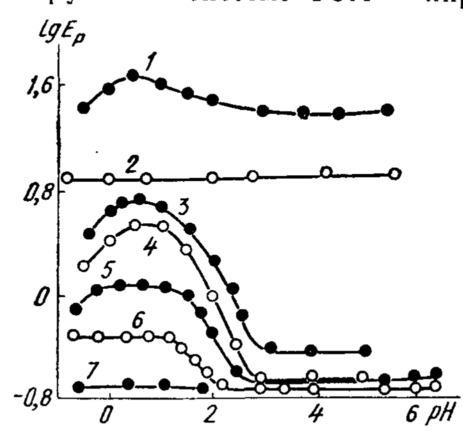


Рис. 3.5. Влияние pH на экстракцию пирогаллола (кривая *1*), фенола (*3*) и пирокатехина (*4—7*) триоктиламином. Растворы для кривых *1—4* подкисляли серной, *5* и *6* — хлористоводородной, *7* — хлорной кислотами; [LiCl] = 0,5 моль/л (*5*). Кривая *2* — поглощение пирокатехина 0,5 г анионита АВ-17 из 5 мл раствора

Для выяснения механизма экстракции важно установить, вытесняют ли экстрагируемые фенолы сульфат-ион из солевой формы ТОА или при этом образуется тройной ассоциат $H_2SO_4 \cdot 2ТОА \cdot 2C_6H_5OH$. Для решения вопроса определяли соотношение H_2SO_4 : ТОА в отсутствие фенола и в условиях экстракции. Установлено, что экстрагируемые фенолы не только не вытесняют сульфат-ионы из солевой формы ТОА, но, наоборот, способствуют более полному протонированию амина и переведению его в солевую форму. Следовательно, экстракция фенолов триоктиламином сопровождается образованием тройного ассоциата $H_2SO_4 \cdot 2ТОА \cdot 2C_6H_5OH$, в котором связь между ТОА и H_2SO_4 упрочняется фенолами.

Сравнение экстракции фенолов триоктиламином в присутствии различных неорганических кислот указывает на решающую роль природы неорганической кислоты в формировании экстрагирующегося ассоциата ТОА с фенолами. На рис. 3.5 сопоставлены данные по влиянию концентрации серной (кривая *4*), соляной (кривая *6*) и хлорной (кривая *7*) кислот на экстракцию пирокатехина. Несмотря на то что при pH < 1 серная кислота ведет себя как одноосновная, тем не менее ассоциаты с ее участием значительно прочнее, чем с соляной или хлорной (ср. кривые *4*, *6* и *7*). Из хлорнокислых растворов пирокате-

хин раствором ТОА почти не экстрагируется. Концентрацию экстрагирующегося ассоциата можно повысить (ср. кривые *5* и *6*), увеличивая концентрацию анионов кислоты при одной и той же кислотности. Сопоставление кривых *1*, *3* и *4* интересно в том отношении, что оно позволяет выявить различную функцию OH-групп пирогаллола в экстрагируемом ассоциате. Способность пирогаллола экстрагироваться в виде ассоциата ТОА · $C_6H_6O_3$ (при pH > 2), в то время как пирокатехин и фенол в этих условиях не экстрагируются (для их экстракции необходимо образование тройного ассоциата), показывает, что одна из

Таблица 3.7. **Влияние ионной формы анионита АРА-5 на извлечение фенола, пирокатехина и пирогаллола из водных растворов (исходная концентрация фенолов 0,1 моль/л, навеска ионита 1 г, $T = 293$ К, $V = 10$ мл)**

Форма ионита	Равновесная концентрация фенолов × 10^2, моль/л			Количество поглощенного фенола, ммоль/г		
	C_6H_5OH	H_2R	H_2pg	C_6H_5OH	H_2R	H_2pg
HSO_4^-	3,55	2,92	3,12	0,645	0,708	0,688
Cl^-	3,90	3,62	3,80	0,610	0,638	0,620
$H_2PO_4^-$	4,05	3,72	3,92	0,595	0,628	0,608
ClO_4^-	8,56	8,20	8,45	0,144	0,180	0,155

OH-групп пирогаллола в состоянии играть ту же роль, что и молекула неорганической кислоты в тройных ассоциатах, образуемых фенолом и пирокатехином, например в соединениях типа ТОА · H · HSO_4 · · C_6H_5OH, (ТОА · $H_2)SO_4$ $(H_2R)_2$.

Наблюдаемый ряд неорганических кислот по их влиянию на экстракцию фенолов $HClO_4 \ll HCl < H_2SO_4$ (табл. 3.7) не полностью соответствует ряду анионов, в котором они располагаются по анионному сродству, т. е. по способности удерживаться твердыми и жидкими анионитами: $ClO_4^- > I^- > SO_4^{2-} > Br^- > Cl^- > HSO_4^- > NO_3^-$ [180]. Ряды не совпадают потому, что анионы первого ряда не полностью замещаются на сорбируемую частицу, а они нужны для экстракции фенолов и входят в состав экстрагируемого комплекса.

Следует заметить, что ряд анионов, расположенных по анионному сродству, в значительной мере совпадает с рядом анионов по способности образовывать ионные ассоциаты. Это указывает на наличие больших удельных зарядов у анионов начала ряда.

В ряду неорганических кислот по их влиянию на экстракцию фенолов фосфорная кислота помещается между соляной и серной. Такая закономерность проверена на ТОА и анионитах АВ-17, АРА-5а. Зависимости извлечения фенолов твердыми и жидкими анионитами от кислотности значительно отличаются. Для пирокатехина подобное различие видно при сравнении кривых *2* и *4* (см. рис. 3.5). Большая прочность комплексов на поверхности твердого тела обусловлена, по-видимому, изменением числа степени свободы, которое меньше у твердого ионита, чем у жидкого.

Установить структуру ассоциатов фенолов с ТОА и минеральными кислотами позволили температурные зависимости спектров ЯМР систем пирокатехин — ТОА — соляная кислота — четыреххлористый углерод и пирогаллол — ТОА — серная кислота — четыреххлористый углерод (рис. 3.6). В обеих четверных системах наблюдаются протоны бензольного кольца, $\geqslant NH^+$ и лабильные протоны, участвующие в образовании водородных связей между компонентами ассоциатов. Так как интенсивность сигнала групп NH невелика, к ним следует отнести обменивающиеся протоны соляной кислоты, перешедшей в экстракт при связывании пирокатехина в ассоциат. Кроме этих сигналов на

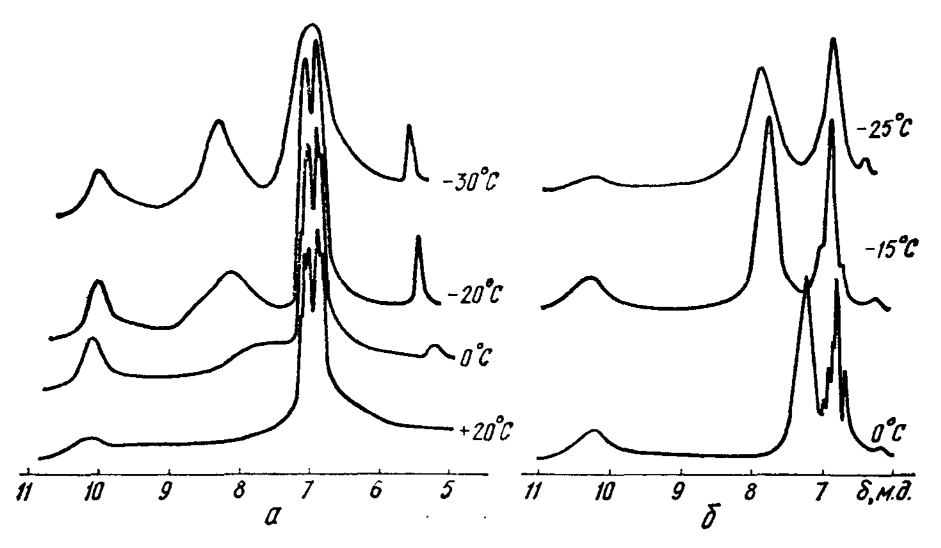


Рис. 3.6. Температурная зависимость спектров ЯМР систем H_2R — ТОА — HCl (*а*) и H_2pg — ТОА — H_2SO_4 (*б*) в CCl_4

рис. 3.6, *а* видны также сигналы молекулы экстрагированной воды (в области 5,3—5,6 м. д.), которые принимают участие в формировании водородных связей. Участие молекул воды в образовании экстрагируемых ассоциатов описано в большом числе публикаций. Тот факт, что в органическую фазу вместе с ТОА, пирокатехином и молекулой неорганической кислоты входят и молекулы воды, указывает на крайне сложную структуру как ассоциата в целом, так и водородной связи между ТОА и многоатомным фенолом. Молекулы воды делают эту связь более прочной, а весь ассоциат — более устойчивым (см. рис. 3.6).

При образовании ассоциатов фенолов с ТОА в отсутствие минеральных кислот химические сдвиги протонов ОН-групп, участвующих в формировании водородных связей, значительно меняются в зависимости от температуры. Для эквимолярной смеси пирокатехин — ТОА при понижении температуры от +40 до —40 °C химический сдвиг увеличился от 7,41 до 9,12, а для системы пирогаллол — ТОА охлаждение от +20 до —24 °C сопровождалось изменением химического сдвига от 8,87 до 9,24 м. д. [193]. Однако в системах, содержащих фенолы, ТОА и минеральные кислоты, положение сигналов протонов NH (в области

10 м. д.) в широком интервале температур почти не меняется. Полученные данные позволяют сделать вывод, что в кислотосодержащих ассоциатах группа NH связана не только с OH-группами фенолов, но и с анионами минеральных кислот или непосредственно через анион неорганической кислоты. Функциональные группы фенолов, объединенных в тройные ассоциаты, участвуют в формировании водородных связей. Химический сдвиг протонов OH-групп пирокатехина и пирогаллола при этом зависит от температуры, что характерно для систем с водородными связями. Так, сигнал OH-групп пирокатехина в ассоциате $H_2R \cdot HCl \cdot TOA \cdot H_2O$ увеличивается от 7,5 до 8,4 м. д. при изменении температуры от 0 до —30 °С. Следовательно, в ассоциатах фенолов и ТОА с участием минеральных кислот HB функциональные группы фенолов образуют водородные связи с анионами минеральных кислот. Ассоциаты при этом имеют следующую структуру:

$$Alk_3NHB_{(H_2O)} \cdots \left(\begin{matrix} HO— \\ HO— \end{matrix} C_6H_4 \right).$$

По-видимому, в виде близкого с ним по составу ассоциата $(Alk_3NHCl_p) \cdot (H_2ox)_n$ экстрагируется щавелевая кислота при $[HCl] > 2$ моль/л [194].

При температуре ниже 273 К появляются сигналы протонов OH-групп (фенолов), не участвующих в построении водородных связей (см. рис. 3.6, *а*). Возможность экспериментального определения числа OH-групп, входящих в координацию с ТОА — явление крайне интересное. Оно позволяет фиксировать температуры, при которых замедляется обмен отдельных функциональных групп молекулярных комплексов. При более высоких температурах сигналы протонов OH-групп фенолов усредняются, давая общий контур.

Таким образом, экстракция триоктиламином фенола и пирокатехина в кислой среде показывает, что ТОА может сорбировать фенолы только в виде соли амина. Уменьшение степени экстракции фенолов при $pH < 0$ свидетельствует о том, что существует определенная солевая форма ТОА, оптимальная для формирования экстрагирующегося многокомпонентного ассоциата.

Обнаружение молекул воды в экстрагированных ассоциатах указывает на участие последних в системе водородных связей, объединяющих протонированный амин, анион кислоты и многоатомный фенол. Все четыре компонента экстрагирующегося комплекса (протонированная форма ТОА, анион кислоты, молекула фенолов и вода) объединены системой водородных связей, температурная зависимость которых меньше, чем у ассоциатов ТОА — фенол (пирокатехин, пирогаллол) — индифферентный растворитель (алканы, CCl_4, $CHCl_3$).

Кроме четверного комплекса, образуемого всеми фенолами, пирогаллол дает также тройной экстрагирующийся ассоциат, в который входят пирогаллол, ТОА и вода. Следовательно, роль молекулы минеральной кислоты в структуре четверного ассоциата может играть одна из трех функциональных групп пирогаллола. Данный вывод подтверждает сравнение зависимостей величины химических сдвигов ассо-

циатов от температуры. Температурный коэффициент четверных ассоциатов, а также тройного ТОА · $(HO)_3C_6H_3$ · H_2O значительно меньше, чем бинарных ассоциатов ТОА · H_2R и ТОА · H_2pg.

3.4. Специфика экстракции разнолигандных комплексов в условиях образования ассоциатов лиганд — экстрагент

При экстракции триоктиламином фенолов в органической фазе получаются довольно прочные ассоциаты типа ТОА · НВ · C_6H_5O · mH_2O, где В — анион кислоты. Часто участвующий вместе с фенолами в формировании разнолигандных комплексов биоксалат-ион экстрагируется по ионообменному механизму [194]. Учитывая, что между фенолами и щавелевой кислотой (или биоксалат-ионом) в водной среде образуются ассоциаты типа H_2ox · $C_6H_6O_n$ [156], представлялось целесообразным выяснить следующее: появляются ли такого типа ассоциаты также и в неводной фазе; экстракция какого компонента (щавелевой кислоты или фенола) доминирует в органическом растворителе при их совместном нахождении в водной фазе; как влияет хемосорбция каждого из лигандов на экстракцию разнолигандных комплексов, например тантала и титана, образующихся в водной среде, и какова структура экстрагирующихся триоктиламином разнолигандных комплексов.

Детали экспериментальной проверки этих вопросов описаны в работах [195, 196]. В них применялись 0,01 М раствор четыреххлористого титана в 10 М растворе HCl, 0,02 М раствор танталата калия в 1 М растворе KOH, 2 М водный раствор очищенного пирокатехина; разбавителем ТОА служил *н*-гептан эталонной чистоты. Спектры ПМР снимали на радиоспектрометре фирмы «Тэсла» типа BF 487 С с рабочей частотой 80 мГц. В качестве стандарта использовался гексаметилдисилоксан. Концентрацию оксалатно-пирокатехинатных комплексов тантала и титана определяли по светопоглощению при 400, пирокатехина — при 280 нм. Величину экстракции щавелевой и серной кислот контролировали радиометрически, измеряя β-поглощение индикаторов H_2ox и H_2SO_4 (изотопы ^{14}C и ^{35}S) на установке ПП-8.

Изучены зависимости величины экстракции пирокатехина и щавелевой кислоты (исходная концентрация которых 0,02 моль/л) от кислотности водной фазы. Подкисление проводили серной кислотой. Представленные результаты (рис. 3.7, кривые *2* и *3*) показывают, что пирокатехин поглощается намного лучше, чем щавелевая кислота, несмотря на то что ТОА в кислой среде имеет свойства типичного анионита, а изучаемые фенолы в этих условиях находятся в молекулярной форме.

Исследована возможность образования ассоциатов между щавелевой кислотой и пирокатехином в органической фазе при экстракции амином. Опыты проводили при pH 1,5, т. е. в оптимальных условиях экстракции пирокатехина и щавелевой кислоты. Концентрация амина была в два раза меньше, чем суммарная концентрация пирокатехина и щавелевой кислоты. Оказалось, что экстракция щавелевой кислоты при этом уменьшилась с 37 (в отсутствие пирокатехина) до 4 %. Сле-

довательно, в отличие от водной фазы в органической фазе щавелевая кислота и пирокатехин молекулярных комплексов не образуют. Не обнаружены ассоциаты и при других pH.

Формирование устойчивых ассоциатов пирокатехина с ТОА в значительной степени сказывается на условиях экстракции оксалатно-пирокатехинатных комплексов. Из рис. 3.7, на котором сопоставлены зависимости образования оксалатно-пирокатехинатного комплекса тантала TaoxHoxR в водной фазе (кривая *4*) и его экстракции триоктиламином (кривая *3*) от кислотности, видно, что максимальное связывание тантала в разнолигандный комплекс в водной среде при концентрациях щавелевой кислоты и пирокатехина соответственно 0,12 и 0,02 моль/л происходит при pH 3—4. Однако оптимальные условия экстракции пирокатехина соответствуют pH 0,8—1,4 (кривая *1*), поэтому и максимум на кривой экстракции тантала в виде оксалатно-пирокатехинатного комплекса смещается до pH 1,4—2,0 (кривая *3*).

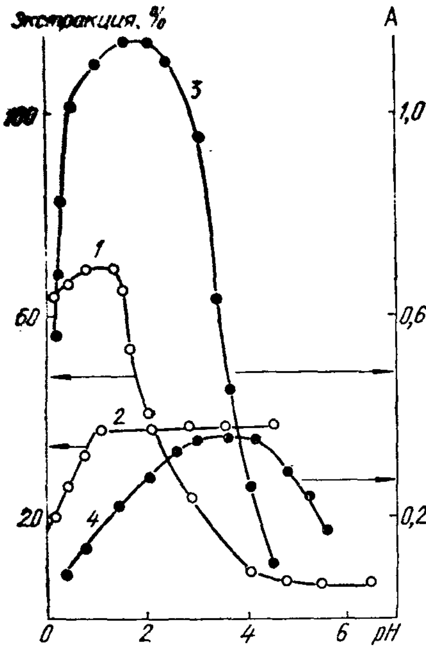


Рис. 3.7. Зависимость экстракции H_2R (*1*), H_2ox (*2*) и оксалатно-пирокатехинатного комплекса тантала (*3*) от pH, а также влияние pH на образование оксалатно-пирокатехинатного комплекса тантала в водной фазе (*4*) при $C_{Ta} = 2 \cdot 10^{-4}$ (*3*) и $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (*4*), $C_{H_2ox} = 0,02$ (*2*) и 0,12 моль/л (*3*, *4*), $C_{H_2R} = 0,02$ моль/л (*1*, *3*, *4*)

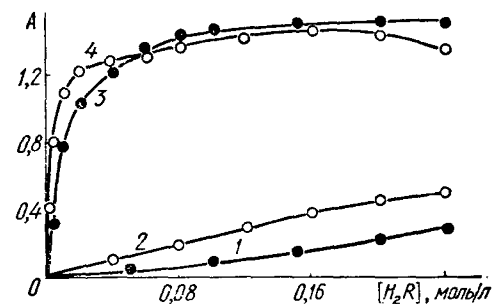


Рис. 3.8. Влияние $[H_2R]$ на образование оксалатно-пирокатехинатных комплексов титана (*1*) и тантала (*2*) в водной среде и органической фазе (*3*, *4*) при $C_{Ta,Ti} = 2 \cdot 10^{-4}$, $C_{NH_4Hox} = 0,12$ моль/л

Следовательно, оптимальная кислотность экстракции разнолигандного комплекса соответствует не интервалу его образования в водной фазе, а значению pH экстракции пирокатехина.

Различная способность триоктиламина экстрагировать пирокатехин и щавелевую кислоту значительно влияет на состав экстрагирующихся комплексов. Известно [86, 197—198], что для полного связывания тантала (V) и титана (IV) в оксалатно-пирокатехинатные и оксалатно-пирогаллолатные комплексы необходимо создать в растворе концентрацию многоатомного фенола 1,6—2,0 моль/л. Но экстракция этих комплексов амином (рис. 3.8) достигается при концентрациях пирокатехина на два порядка меньших. Более полное связывание

некоторых ионов металлов в комплексы в условиях экстракции давно применяется в экстракционно-фотометрическом методе анализа. При сольватном механизме экстракции уменьшение диссоциации комплекса в органической фазе обычно обусловлено изменением сольватирующей способности и диэлектрической постоянной растворителя. Иная природа понижения диссоциации оксалатно-пирокатехинатных комплексов при их переходе из водной в неводную среду, потому что оно наблюдается только для фрагмента ион металла — пирокатехин. В случае фрагмента разнолигандного комплекса ион металла — анион щавелевой кислоты, наоборот, для экстракции тантала (V) или титана (IV) в виде оксалатно-пирокатехинатных и оксалатно-пирогаллолатных комплексов необходимо создавать бо́льшую концентрацию биоксалат-ионов, чем при формировании оксалатно-пирокатехинатных и оксалатно-пирогаллолатных комплексов металлов в водной среде. В качестве примера можно привести данные для системы тантал (V) — пирокатехин — биоксалат аммония — ТОА (рис. 3.9). Практически полное связывание тантала в оксалатно-пирокатехинатный комплекс в водной среде достигается при $[NH_4Hox] = 0{,}1$ моль/л. Для экстракции тантала в виде этого комплекса концентрацию биоксалата аммония в водной фазе необходимо увеличить в два раза, иначе анион щавелевой кислоты не будет входить в состав экстрагируемого пирокатехинатного комплекса.

Исследовано образование оксалатно-пирокатехинатных (пирогаллолатных) комплексов тантала и титана в водной среде [84, 86, 197, 198]. Установлено, что при любой большой концентрации многоатомного фенола в присутствии щавелевой кислоты отсутствует вытеснение оксалат-ионов из внутренней сферы разнолигандного комплекса. Наблюдалось, однако, частичное превращение окрашенного оксалатно-пирокатехинатного комплекса титана при больших концентрациях биоксалата аммония в комплекс $TiOox_2^{2-}$:

$$TiHoxR_2^- + ox^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows TiOox_2^{2-} + 2H_2R + OH^-.$$

В системе тантал — пирокатехин (пирогаллол) — щавелевая кислота в водной среде увеличение концентрации комплексантов до каких угодно больших величин не приводит к превращению разнолигандного комплекса в комплексы с однородной координационной сферой. Но различная способность ТОА экстрагировать многоатомный фенол и дикарбоновую кислоту, совместно присутствующие в водной фазе, приводит к тому, что образующийся в водной среде разнолигандный оксалатно-пирокатехинатный (пирогаллолатный) комплекс тантала или титана переходит в органическую фазу в виде пирокатехинатного (пирогаллолатного) комплекса. Для рассмотрения этого процесса экстракционно-спектрофотометрическим методом изучена система тантал — пирокатехин — щавелевая кислота — ТОА в гептане. Как в водной, так и в неводной среде сняты спектры поглощения разнолигандных комплексов, получающихся при различных концентрационных соотношениях комплексантов в условиях экстракции.

На рис. 3.10 приведены спектры комплексов, образующихся в водной (кривые *1*—*5*) и органической (кривые *1'*—*5'*) фазах. Исследование

комплексообразования в водной среде [86] показало, что доминирующим комплексом в водных растворах (кривые 1—4) является комплекс TaoxHoxR, частично могут образоваться также комплексы $TaoxR_2^-$ и $Ta(ox)_2 R^-$.

Электронные спектры пирокатехинатно-оксалатных комплексов тантала имеют максимум поглощения при 397—400 нм. При переходе комплексов в органическую фазу максимумы на спектрах сдвигаются

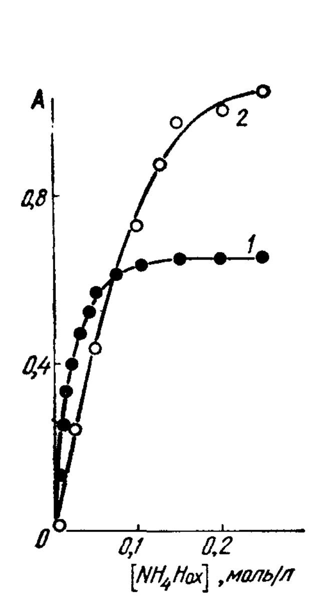


Рис. 3.9. Влияние $[NH_4Hox]$ на образование оксалатно-пирокатехинатного комплекса тантала в водной (1) и органической (2) фазах при $C_{Ta} = 2 \times 10^{-4}$, $C_{H_2R} = 0{,}4$ моль/л (pH 2,50, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см)

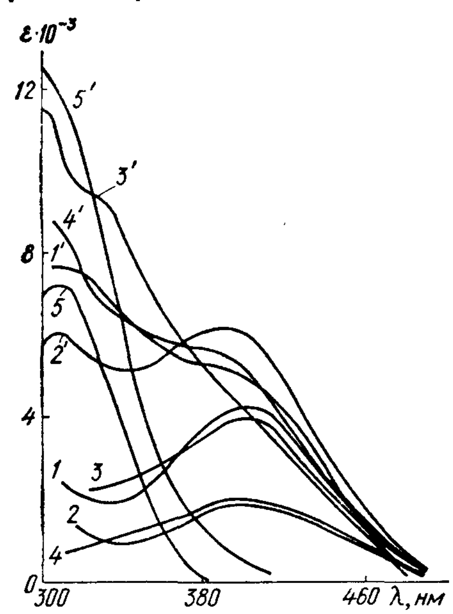


Рис. 3.10. Спектры поглощения оксалатно-пирокатехинатных (1—4) и пирокатехинатного (5) комплексов тантала в водной фазе и при экстракции этих растворов 0,02 М раствором ТОА в *н*-гептане (1'—5') при $C_{Ta} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ моль/л:

1 — 0,24 моль/л NH_4Hox + 1,0 моль/л H_2R; 2 — 0,24 моль/л NH_4Hox + 0,2 моль/л H_2R; 3 — 0,09 моль/л NH_4Hox + 1,0 моль/л H_2R; 4 — 0,09 моль/л NH_4Hox + 0,2 моль/л H_2R; 5 — 1,0 моль/л H_2R

до 390 нм в связи с изменением состава комплекса (см. уравнение (3.3)) и сольватного окружения. В органической фазе пирокатехинатные комплексы содержат и оксалат-ион только при условии, если концентрация пирокатехина в водной фазе не превышает 0,2 моль/л. Экстракция тантала в этих условиях протекает по уравнению

$$\mathrm{TOA \cdot H \cdot HSO_4 \cdot H_2R + TaoxHoxR \rightleftarrows}$$
$$\mathrm{\rightleftarrows TOA \cdot H \cdot TaoxR_2 + Hox^- + HSO_4^- + 2H^+}. \quad (3.3)$$

При больших концентрациях пирокатехина в водной фазе и при уменьшении концентрации в ней щавелевой кислоты полосы в видимой области спектра исчезают и образуется комплекс с полосой поглоще-

ния $\lambda_{макс}$ = 310 нм, характерной для пирокатехинатных комплексов тантала, в которых отсутствует оксалат-ион. Следовательно, преимущественное «заселение» активных центров амина молекулами пирокатехина (при $[H_2R] > 0,25$ моль/л) и уменьшение за счет этого концентрации щавелевой кислоты в органической фазе приводит к тому, что при экстракции оксалатно-пирокатехинатный комплекс частично превращается в пирокатехинатный:

$$\begin{gathered} TOA \cdot H \cdot HSO_4 \cdot H_2R + TaoxHoxR_2^{2-} \rightleftarrows \\ \rightleftarrows TOA \cdot H \cdot TaR_3 + HSO_4^- + Hox^-. \end{gathered} \quad (3.4)$$

Переход сульфат-ионов из неводной фазы в водную по уравнениям (3.3) и (3.4) можно обнаружить радиометрически по определению концентрации ионов SO_4^{2-} по изотопу ^{35}S. Данный процесс контролировали при помощи счетчика Т-25 БФЛ. При $[H_2R] > 0,20$ и $[H_2ox] < 0,01$ моль/л биоксалат-ион вытесняется из координационной сферы РЛК титана и его место занимает анион пирокатехина:

$$\begin{gathered} 2TOA \cdot H \cdot TiHoxR_2 + (TOA \cdot H)_2 SO_4 (H_2R)_2 \rightleftarrows \\ \rightleftarrows 2(TOA \cdot H)_2 TiR_3 + 2Hox^- + 2H^+. \end{gathered} \quad (3.5)$$

При экстракции оксалатно-пирогаллолатных и пирогаллолатных комплексов тантала и титана размытые полосы спектров ЯМР протонов, участвующих в образовании водородных связей, переходят в узкий сигнал протонов группы NH^+. Вызвано это тем, что в отличие от системы пирокатехин — ТОА — H_2SO_4 пирогаллол может экстрагироваться амином и в отсутствие минеральной кислоты. При экстракции пирогаллолатных и оксалатно-пирогаллолатных комплексов тантала и титана по крайней мере часть водородных связей $\gt N \ldots (HO)_3 C_6H_3$ распадается за счет вытеснения протонов ОН-групп титаном, сопровождающегося также повышением кислотности. Последнее обстоятельство вызывает увеличение доли протонированных атомов азота.

Большое значение имеет взаимодействие лиганд — экстрагент и для экстракции по сольватному механизму. Примером могут служить результаты по экстракции фторидных комплексов тантала (V) циклогексаноном. Известно [1, 18, 199], что циклогексанон экстрагирует фторидные бескислородные комплексы тантала и ниобия. По данным растворимости, ионного обмена и экстракции рассчитаны [199] константы устойчивости фторидных комплексов тантала, в соответствии с которыми при $[HF] = 0,01$ моль/л и pH 3,0 (0,001 моль/л HNO_3) 75 % тантала находится в виде комплексов TaF_6^- и TaF_7^{2-}. При pH < 2 коэффициенты распределения тантала полностью совпадают с долей этих комплексов в водной фазе. При pH 2,5—3 экстракция тантала значительно уменьшается, несмотря на доминирование форм TaF_6^- и TaF_7^{2-}.

Для выяснения несоответствия экстракции составу водной фазы нами изучено распределение фтористоводородной кислоты в зависимости от кислотности водной фазы. Оказалось, что при pH > 2,5

сильно понижается экстракция фтористоводородной кислоты циклогексаноном в соответствии с ее константой диссоциации, равной $7,2 \times 10^{-4}$ [167, 168]. Уменьшение экстракции фторидных комплексов тантала при pH 2,5—3,0 можно объяснить, таким образом, падением концентрации фтористоводородной кислоты в органической фазе вследствие понижения концентрации ассоциата $> O \ldots H^+ - F^-$.

Сопоставление степени экстракции пирокатехинатных, пирогаллолатных, оксалатно-пирокатехинатных, оксалатно-пирогаллолатных, комплексов тантала (V) и титана (IV) со способностью триоктиламина экстрагировать многоатомный фенол и щавелевую кислоту показало, что ТОА экстрагирует пирокатехин (пирогаллол) значительно лучше, чем щавелевую кислоту, в связи с чем оксалатно-пирокатехинатные (оксалатно-пирогаллолатные) комплексы тантала и титана при экстракции легко превращаются в пирокатехинатные (пирогаллолатные) комплексы, не содержащие в своем составе оксалат-ионов. На примере экстракции фторидных комплексов тантала циклогексаноном установлено, что взаимодействие лиганд — экстрагент важно и для экстракции, осуществляемой по сольватному механизму.

3.5. Ассоциаты с переносом протона, протонодонором в которых является лиганд в полимерном состоянии

Как показано в гл. 2, карбоновые кислоты в водных растворах полимеризуются с образованием циклических структур. При переходе от моно- к поликарбоновым кислотам степень полимеризации может быть и более двух. Увеличивается и количество мостиковых протонов, заряд которых более положительный, чем в мономерных молекулах. Увеличение подвижности мостиковых протонов создает предпосылки для участия заполимеризованного конгломерата в формировании комплексов с переносом протона.

Данное предположение экспериментально подтверждено изучением взаимодействия азотсодержащих, способных к протонированию веществ, например высокомолекулярных аминов, а также твердых анионитов с органическими кислотами, способными к полимеризации. Так, щавелевая кислота сорбируется на анионитах в сильнокислой среде с высоким коэффициентом распределения (рис. 3.11)

$$K_p = aV/(1 - a)\,m,$$

где a — доля поглощенного вещества иавеской анионита m (в граммах) из объема V (в миллилитрах) [200].

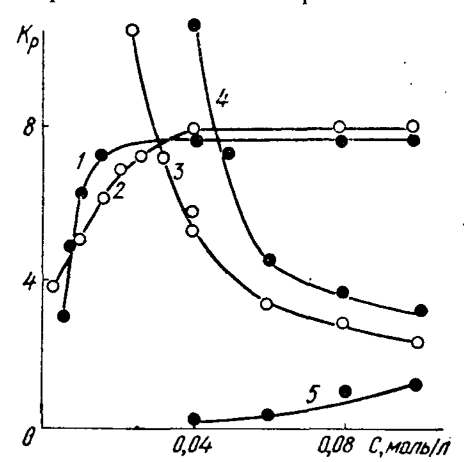


Рис. 3.11. Влияние концентрации щавелевой кислоты (1, 2), фенола (3, 4) и винной кислоты (5) на их коэффициент распределения между АВ-17 и водной фазой при $[H_2SO_4] = 0,1$ (5), 0,5 (1, 4) и 1,0 (2, 3) моль/л

Рост коэффициента распределения с увеличением концентрации щавелевой или винной кислоты при постоянной кислотности однозначно указывает на то, что органические кислоты сорбируются в виде полимера. На основании полученных данных можно предположить, что он должен соответствовать структуре

При $C_{H_2ox} > 0{,}03$ моль/л значение K_p не меняется, следовательно, степень полимеризации щавелевой кислоты в фазе анионита является величиной постоянной. Переход мономера в полимер в узком интервале концентраций, а также малые величины C_{H_2ox} позволяют заключить, что степень полимеризации не превышает трех, что согласуется с результатами работы [194], в соответствии с которыми щавелевая кислота экстрагируется хлоридом триоктиламмония из сильно солянокислой среды в виде димера, образовавшегося по механизму присоединения. При pH > 1 щавелевая кислота сорбируется солью высокомолекулярного аммина или анионитом по анионообменному механизму [194, 195, 200]. При поглощении протонодоноров в мономерной форме (фенола, пирокатехина) K_p уменьшаются, так как по мере поглощения понижается количество свободных активных центров. Фенол и пирокатехин поглощаются анионитом в кислой среде в молекулярной форме без выделения эквивалентного количества ионов HSO_4^- или SO_4^{2-} из солевой формы анионита [195]. Образование полимерных блоков щавелевой кислоты способствует ее поглощению и на катионитах [162]. Следует указать, что при этом K_p для катионитов значительно меньше, чем для анионитов.

Радиометрическими измерениями установлено, что из гидросульфатной формы ТОА · Н · HSO_4 при ее контакте с раствором, содержащим 0,2 моль/л H_2SO_4 и 0,1 моль/л H_2ox, 73,7 % ионов HSO_4^-, связанных ТОА, переходит в водную фазу, т. е. по крайней мере часть сульфат-ионов гидросульфатной формы ТОА · Н · HSO_4 замещается на полимерный анион щавелевой кислоты:

$$\text{ТОА} \cdot \text{H} \cdot HSO_4 + HoxH_2ox^- \rightleftarrows \text{ТОА} \cdot \text{H} \cdot HoxH_2ox + HSO_4^-. \quad (3.6)$$

Ценность радиометрических исследований с применением $H_2^{35}SO_4$ заключается в первую очередь в том, что подтверждение анионообменного механизма сорбции щавелевой кислоты при $C_{H_2ox} > 0{,}03$ моль/л даже в кислой среде (0,2 моль/л H_2SO_4) согласуется с общими представлениями о природе водородной связи. Речь идет о большей подвижности мостиковых протонов полимерной формы по сравнению с подвижностью протонов мономера. Обсуждаемые характеристики в данном слу-

чае можно количественно измерить, а именно, определить константы кислотной диссоциации. Наличие в растворе заметной доли анионных форм щавелевой кислоты в растворе 0,2 моль/л H_2SO_4 (pH ~ 0,7) указывает на то, что полимеризация многоосновных кислот сопровождается повышением константы кислотной диссоциации.

По анионообменному механизму, описываемому уравнением (3.6), щавелевая кислота сорбируется и на твердых анионитах, в частности АВ-17, при pH ⩾ 0,5 и $C_{H_2ox} > 0{,}03$ моль/л. Образованием ассоциатов с переносом протона, протонодонором в которых служит заполимеризованный лиганд, можно объяснить получение иногда солей аминов, в которых отношение молекул кислоты к амину выше единицы [179—181].

3.6. Металлокомплексы с участием Н-ассоциатов, протонодонором в которых служит полимерный лиганд

Решить вопрос, принимают или не принимают участие в комплексообразовании ассоциаты с переносом протона, протонодонором в которых служит заполимеризованный лиганд, можно путем сопоставления концентрационных условий формирования оксалатного комплекса титанила, экстракции такого комплекса триоктиламином или другим анионитом, а также ассоциата с переносом протона. Протонодонором в последнем является полимерная форма щавелевой кислоты. Следует только добавить, что в растворах серной кислоты оксалатные комплексы переходят в оксалатно-сульфатные.

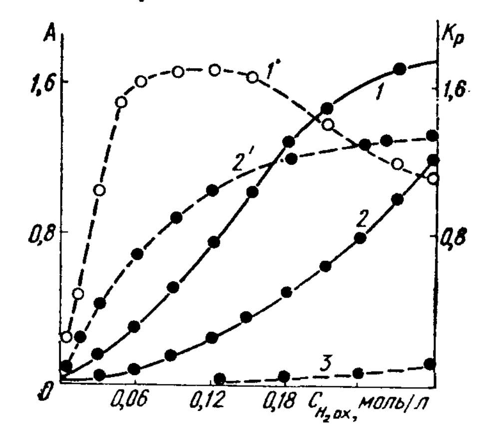


Рис. 3.12. Влияние C_{H_2ox} на оптическую плотность комплекса TiOHox $H_2ox \cdot (SO_4)_2^{3-}$ в водной фазе (*1*, *2*, λ = 318 нм) и его коэффициент распределения между водной фазой и ТОА в HSO_4^-- (*1'*, *2'*) и ClO_4^--формах (*3*, $C_{NaClO_4} = 0{,}1$ моль/л); $C_{H_2SO_4} = 0{,}5$ (*1*, *1'*, *3*) и 1,0 моль/л (*2*, *2'*), $C_{Ti} = 4 \cdot 10^{-3}$ (*1*, *2*) и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (*1'*, *2'*, *3*)

Известно [165], что в отсутствие щавелевой кислоты при $[H_2SO_4] = 0{,}5 - 1{,}0$ моль/л титан (IV) находится в виде комплексов $TiOSO_4$ и $TiO(SO_4)_2^{2-}$. Несмотря на относительно большой отрицательный заряд последнего, он практически не экстрагируется ни солевой формой ТОА, ни анионитом АВ-17 в сульфатной и гидросульфатной формах. Ионы SO_4^{2-} и HSO_4^- обычно плохо обмениваются на другие ионы при анионном обмене. Максимальное поглощение анионитом (ср. кривые *1* и *1'* рис. 3.12) достигается при таких концентрациях щавелевой кислоты, при которых оксалатно-сульфатный комплекс в водной среде почти не образуется, но которых достаточно для получения ассоциата

ТОА · Н · Нох H_2ox. Аналогичные результаты получены для анионита АВ-17 [200]. Следовательно, экстракция титана (см. рис. 3.12, кривые *1'*, *2'*) обусловлена не поглощением комплексов TiO ($HoxH_2ox$) · $(SO_4)_2^{3-}$, а присоединением к ассоциату ТОА · Н · $HoxH_2ox$ сульфатного комплекса титана:

$$TOA \cdot H \cdot HoxH_2ox + TiOSO_4 \rightleftarrows TOA \cdot H \cdot HoxH_2ox \cdot TiOSO_4,$$

или

$$(TOA \cdot H)_3\, HoxH_2ox \cdot SO_4 + TiOSO_4 \rightleftarrows (TOA \cdot H)_3\, HoxH_2oxTiO\,(SO_4)_2.$$

Как видно из рис. 3.12, при $[H_2SO_4] = 0{,}5$ и $[H_2ox] > 0{,}15$ моль/л коэффициент распределения по титану уменьшается. Сопоставление кривых *1'* и *2'* показывает, что вытесняющее действие щавелевой кислоты устраняется при повышении концентрации серной кислоты от 0,5 до 1,0 моль/л. Следовательно, ниспадающая ветвь кривой *1'* обусловлена вытеснением сульфат-иона из координационной сферы оксалатно-сульфатного комплекса биоксалат-ионом, а комплекс $TiO\,(Hox)_2H_2ox$, доминирующий в отсутствие серной кислоты [165], анионитом сорбируется плохо. Между анионами $H\bar{ox}$ и SO_4^{2-} в органической фазе (ср. кривые *1* и *1'*) существует равновесие:

$$TOA \cdot H \cdot HoxH_2oxTiOSO_4 + H_2ox \rightleftarrows TiO\,(Hox)_2\,H_2ox + TOA \cdot H \cdot HSO_4.$$

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Образующиеся в фазе ионита Н-ассоциаты, протонодонорами в которых являются заполимеризованные лиганды, могут давать макрокомплексы. В их состав входят протонированная форма анионита (высокомолекулярного амина), анион кислоты, второй лиганд и центральный атом. Формирование такого макрокомплекса может происходить в фазе ионита.

Заполимеризованный лиганд, представляющий собой ассоциат с переносом протона, может координироваться не только во внутренней, но и во внешней сфере комплекса. Примером может служить комплексное соединение $UO_2Cl_4(Py_2H)_2$, выделенное из солянокислых растворов уранилхлорида, содержащих избыток пиридина [201]. Вывод о неравноценности связей N — H в группировке N — H ... N сделан на основании анализа частот колебаний пиридиновых колец.

ГЛАВА 4

МЕЖЛИГАНДНЫЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИ РАЗЛИЧНЫХ ЛИГАНДА

До настоящего времени синтезировано довольно много комплексов, содержащих три и более различных лиганда [3]. Однако бóльшая часть их относится к нелабильным комплексам, а их образование в растворе в условиях равновесия мало изучено. Методом ЯМР удалось идентифицировать все 28 РЛК скандия, содержащих хлорид- и роданид-ионы, а также молекулы ацетонитрила CH_3CN, примененного в качестве растворителя [14]. Описано [1] влияние природы внешнесферного аниона (Cl^-, Br^-, I^-,NO_3^-, ClO_4^-, CH_3COO^-) на спектры поглощения комплексов железа, галлия и индия с пиридилазорезорцином и антипирином. Известны разнолигандные комплексы ванадия (V) с фторидом, салицилатом и хинином [1]. Однако катионная форма хинина в последних комплексах находится во внешней сфере. Следовательно, их можно отнести к ионным ассоциатам. Изучены также соединения с двумя анионными лигандами и органическим основанием во внутренней сфере, например комплекс тантала с 9-(2-оксифенол)-2,3,7-триоксифлуороном, оксалат-ионом и антипирином [1].

Разнолигандные комплексы, содержащие в качестве лигандов анионы трех различных кислот, исходя из электростатических представлений, должны быть менее устойчивыми, т. е. должны образоваться при бóльших концентрациях лигандов, чем бинарные комплексы с каждым из этих лигандов. Тем не менее, как будет показано, комплексы с тремя различными электроотрицательными лигандами получаются в растворе, а их устойчивость оказывается более высокой, чем вытекает из расчетов, базирующихся на применении статистики к химическим равновесиям.

В настоящей главе описано образование четверных комплексов и выяснены причины более высокой устойчивости комплексов типа $MA_aB_bD_d$ по сравнению со «статистическими» комплексами.

4.1. Определение состава комплексов с тремя различными лигандами

Для определения состава комплексов типа $MA_aB_bD_d$ в растворе наиболее надежный результат дает прямой метод молярных отношений, если комплексы достаточно устойчивы [1, 17]. В противном случае

их состав устанавливают одним из методов, основанных на сдвиге равновесия. Однако при этом следует учитывать, что нахождение числа лигандов из построения функций lg $[MA_aB_bD_d]/[M]$ в зависимости от логарифмов равновесных концентраций A, B и D дает удовлетворительные результаты только тогда, когда в системе получается один комплекс [17].

Изучены состав и устойчивость РЛК в условиях межлигандной конкуренции [51]. Для определения состава РЛК используется метод изомолярных серий, в которых меняется концентрация всех компонентов при постоянстве их суммарной концентрации [1, 17]. Однако он имеет следующие серьезные недостатки. В области малых концентраций лигандов ион металла иногда образует малорастворимые гидроксиды. Метод непригоден для комплексов с количеством различных лигандов более двух. Комплексы типа $MA_aB_bD_d$ формируются, например, в системе титан (IV) — щавелевая кислота — серная кислота — многоатомный фенол [16].

Указанных недостатков можно избежать, если для определения отношения $a:b$ в комплексе $MA_aB_bD_d$ изучить изомолярную серию лиганд A — лиганд B, а ион металла M вводить только в индикаторных концентрациях [157]. В отличие от широко используемого метода изомолярных серий здесь концентрация лиганда D постоянна, в то время как концентрации A и B изменяются одновременно. Число лигандов D в комплексе $MA_aB_bD_d$ можно найти построением изомолярных серий A — D (или B — D) или иным способом, например методом молярных отношений.

Так как при исследовании изомолярных серий A—B меняется не только отношение компонентов, но и их абсолютные концентрации, величины a и b могут при этом также меняться, т. е. в системе может образоваться несколько разнолигандных тройных MA_aB_b или четверных $MA_aB_bD_d$ комплексов. Это можно установить сопоставлением экспериментально найденной кривой свойство системы от $[A]/([A] + [B])$ с расчетными кривыми (табл. 4.1). Поскольку концентрация РЛК зависит от произведения равновесных концентраций A и B в степени a и b, то расчетными кривыми могут служить зависимости $[A]^a\ [B]^b$ (при условии $\Sigma([A] + [B]) = \text{const}$) от $[A]/([A] + [B])$. Концентрацию лиганда D можно не учитывать, так как она постоянна. Появление в системе нескольких РЛК хорошо заметно при таком подборе масштаба расчетной кривой, когда на расчетной и экспериментальной кривых значения максимумов по ординате совпадают или близки.

Поскольку в рассматриваемом методе находят не значения a и b, а только их отношение, то дополнительные сведения об абсолютных величинах a и b в РЛК может дать сопоставление результатов при нескольких значениях $\Sigma([A] \times [B])$. Желательно, чтобы крайние значения последних отличались друг от друга хотя бы в 10 раз, что дает возможность обнаружить комплексы типа $MA_2B_2D_d$, если таковые образуются, и отличить их от комплексов типа $MABD_d$.

Чтобы продемонстрировать возможности предлагаемого метода, а также оценить его преимущества и недостатки, целесообразно проверить его на системах, комплексообразование в которых изучено други-

ми методами. Для испытания выбрана тройная система титан (IV) — щавелевая кислота — пирокатехин, а в качестве четверной — система Ti (IV) — H_2ox — H_2R — H_2SO_4. В первой из них доминирует комплекс $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ (ε (390 нм) = 8,5 · 10^3), во второй — $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ (ε (405 нм) = 7,1 · 10^3). В обеих системах образуются РЛК, в которых отношение Ti (IV) : $Ho\bar{x}$ = 1 : 1 (при $[H_2ox] < 0{,}1$ моль/л) и Ti (IV) : HR^- = 1 : 1 (при $[H_2R] < 0{,}2$ моль/л) [202].

Исследования, проведенные в широком интервале суммарных концентраций пирокатехина и щавелевой кислоты, позволили идентифи-

Таблица 4.1. **Расчет выхода комплексов $MABD_d$, MAB_2D_d, $MA_2B_2D_d$ и MA_2BD_d в изомолярных сериях А—В при постоянных концентрациях лиганда D и металла M для случая $\Sigma(C_A + C_B) = 0{,}25$ моль/л ($C_M \ll C_D$, $C_M \ll \Sigma(C_A + C_B)$)**

C_A, моль/л	C_B, моль/л	$C_AC_B \cdot 10^2$	$C_AC_B^2 \cdot 10^3$	$C_A^2C_B^2 \cdot 10^4$	$C_A^2C_B \cdot 10^3$
0	0,250	—	—	—	—
0,025	0,225	0,563	1,265	0,312	0,141
0,050	0,200	1,000	2,000	1,000	0,500
0,075	0,175	1,316	2,300	1,711	0,984
0,083	0,167	1,386	2,345	1,921	1,150
0,100	0,150	1,500	2,250	2,250	1,500
0,125	0,125	1,563	1,953	2,443	1,953
0,150	0,100	1,500	1,500	2,250	2,250
0,167	0,083	1,386	1,150	1,921	2,345
0,175	0,075	1,316	0,984	1,711	2,300
0,200	0,050	1,000	0,500	1,000	2,000
0,225	0,025	0,563	0,141	0,312	1,265
0,250	0	—	—	—	—

цировать не только все указанные комплексы, но и формы, в которых $Ho\bar{x}$: HR^- = 1 : 1. Опыты подтвердили доминирование комплексов, в которых $Ho\bar{x}$: HR^- = 2 : 2. Электронные спектры свидетельствуют об индивидуальности комплексов TiOHoxHR, $TiOHoxH_2oxHR$, $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$, $TiHox(HR)_2^+$ (в среде 2 моль/л $HClO_4$); $TiSO_4(HR)_2$, $TiSO_4HoxHR$, $TiSO_4HoxH_2ox(HR)_2^-$, $TiSO_4Hox(HR)_2^-$ (в среде 2 моль/л H_2SO_4) [157].

Преимущества описанного метода исследования состава разнолигандных комплексов по сравнению с применявшимся ранее методом изомолярных серий заключаются в том, что сопоставление экспериментальных кривых состав — свойство с расчетными позволяет обнаружить различные разнолигандные комплексы и иметь полную картину комплексообразования. Кроме того, этот метод особенно ценен для изучения состава комплексов, содержащих более двух различных лигандов. Учитывая, что ион металла применяется только в индикаторных количествах, использование данного метода практически исключает образование гидроксидов металлов, наблюдаемое при изучении состава РЛК обычным методом изомолярных серий.

4.2. Тройные лиганд-лигандные ассоциаты

Было показано, что для формирования межлигандной связи необходимо удалить по крайней мере часть гидратной оболочки, окружающей функциональные группы лигандов. При рассмотрении вопроса о снижении активности воды путем внесения в систему индифферентного электролита следовало ожидать, что влияние концентрации серной и хлорной кислот на концентрацию щавелевокисло-пирокатехинатного ассоциата будет практически одинаковым [168]. Проведенный эксперимент, однако, опроверг такое предположение (рис. 4.1). Увеличение концентрации серной кислоты сопровождается бо́льшим повышением

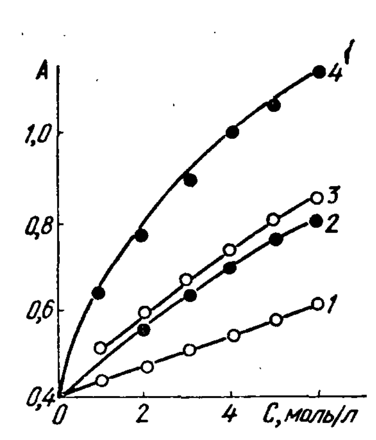


Рис. 4.1. Влияние $[HClO_4]$ (*1*), [HCl] (*2*), [LiCl] (*3*) и $[H_2SO_4]$ (*4*) на оптическую плотность смеси H_2R и H_2ox при $[H_2R] = [H_2ox] = 0,2$ моль/л, $\lambda = 320$ нм

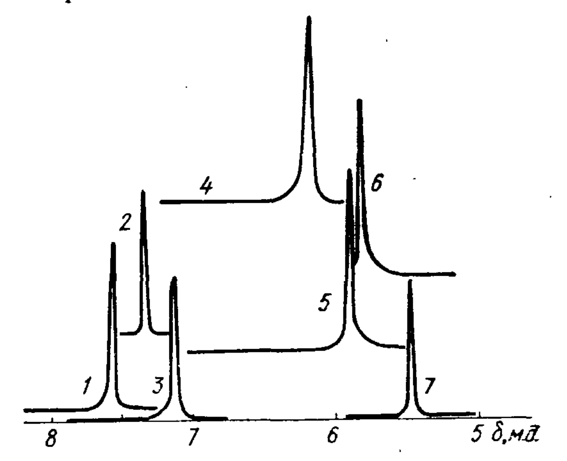


Рис. 4.2. Спектры ЯМР нелабильных протонов H_2R в системе Ti(IV) — H_2R — H_2ox — NH_4HSO_4 ($C_{H_2R} = 0,2$ моль/л):

1 — 1 М $TiOSO_4$; *2* — 2 М NH_4HSO_4; *3* — D_2O, pH 2,0; *4* — 1 М $TiOSO_4$, 1,0 М H_2ox, 2 М NH_4HSO_4; *5* — 1 М H_2ox, 1 М $TiOSO_4$; *6* — смесь 1 М H_2ox и 2 М NH_4HSO_4; *7* — 1 М H_2ox

оптической плотности в системах многоатомный фенол (фенол, пирокатехин, пирогаллол) — щавелевая кислота, чем в случае хлорной кислоты. Это можно объяснить включением серной кислоты в состав ассоциата $H_2ox \cdot C_6H_6O_n \cdot HSO_4^-$. Несмотря на то что увеличение концентрации соляной кислоты сопровождается меньшим понижением активности воды, чем в хлорной кислоте одинаковых концентраций, тем не менее эффект от соляной кислоты при образовании ассоциата выше, чем хлорной. Это указывает на участие соляной кислоты в образовании тройного ассоциата $H_2ox \cdot C_6H_6O_n \cdot Cl^-$. Результаты для фенола, пирокатехина и пирогаллола близки между собой.

Предпринята попытка изучить структуру тройных ассоциатов методом ПМР [16]. Установлено, что типы связей между компонентами тройных ассоциатов различны (рис. 4.2). Между OH-группами фенолов и COOH-группами щавелевой кислоты образуется H-связь, характеризуемая значительным диамагнитным смещением сигнала протонов ароматического кольца (с 7,16 для H_2R до 5,49 м. д. для $H_2ox \cdot H_2R$ и 5,82 м. д. для $H_2ox \cdot H_2R \cdot HSO_4$). Прибавление серной кислоты

или гидросульфата аммония к пирокатехину сопровождается парамагнитным смещением сигнала протонов кольца от 7,16 для H_2R до 7,32 м. д. для $H_2R \cdot HSO_4^-$ и от 5,49 для $H_2ox \cdot H_2R$ до 5,82 м. д. для $H_2oxH_2R \cdot HSO_4^-$, что свидетельствует об образовании комплекса переноса заряда с π-системы кольца на атом серы гидросульфат-иона, т. е. о наличии между данной парой лигандов двухцентровой донорно-акцепторной связи.

Если бы такая трактовка структуры тройных ассоциатов была исчерпывающе полной, то их ряд устойчивости был таким же, как и ассоциатов многоатомных фенолов с кислотами, а именно: $H_2R \cdot H_2SO_4 > H_2R \cdot HClO_4 > H_2R \cdot HCl$ (см. раздел 2.3). Однако, как видно из рис. 4.1, он повторяет ряд устойчивости ассоциатов, содержащих щавелевую кислоту: $H_2ox \cdot H_2SO_4 > H_2ox \cdot HCl > H_2ox \cdot HClO_4$. Данное противоречие можно разрешить предположением, что анионы неорганических кислот связаны не только с π-системой кольца, но и с СООН-группами щавелевой кислоты. Это возможно при полимеризации всего ассоциата. Последнее подтвердилось при изучении сорбции щавелевой и серной кислот, а также многоатомных фенолов на катионитах и анионитах в зависимости от концентрации каждого из компонентов. Судя по коэффициентам диффузии, фактор полимеризации равен двум или трем.

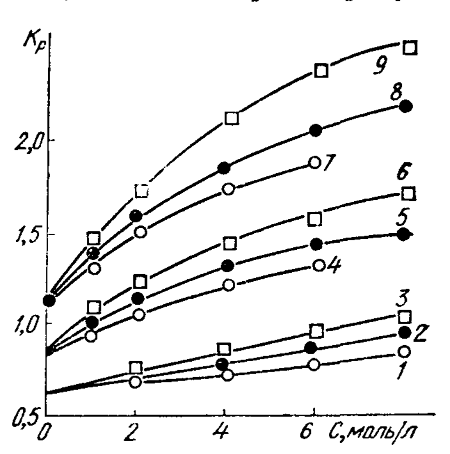


Рис. 4.3. Зависимость коэффициента распределения H_2ox от $[HClO_4]$ (*1*, *4*, *7*), [HCl] (*2*, *5*, *8*) и $[H_2SO_4]$ (*3*, *6*, *9*) при $C_{H_2R} = 0{,}2$ (*4—6*), $C_{H_2pg} = 0{,}2$ моль/л (*7—9*) ($V = 10$ мл, 1 г КУ-2, $T = 293$ K, $C_{H_2ox} = 0{,}2$ моль/л)

Влияние концентрации хлорной, соляной и серной кислот на коэффициент распределения щавелевой кислоты K_p при ее поглощении на катионите КУ-2 в присутствии пирокатехина и пирогаллола показано на рис. 4.3. Величина K_p рассчитывалась по формуле

$$K_p = aV/(100 - a)\,m,$$

где a — количество поглощенной щавелевой кислоты, %; V — объем раствора, мл; m — навеска ионита, г. Результаты получены путем радиометрических измерений, выполненных с использованием $H_2^{14}C_2O_4$ и счетчика Т-25БФЛ на установке ПП-8.

Известно [140], что ионы металлов с зарядом меньше 3 катионитами при $[H^+] > 2$ практически не поглощаются в связи с конкуренцией ионов водорода. Поглощение на катионите щавелевой кислоты как в отсутствие фенолов, так и в их присутствии не только не уменьшается, а даже возрастает при увеличении $[H^+]$. Это свидетельствует о том, что сорбция щавелевой кислоты на катионите носит не ионообменный характер, а обусловлена кулоновским взаимодействием положительно

заряженных мостиковых протонов ассоциатов с отрицательно заряженными функциональными группами КУ-2, т. е. щавелевая кислота сорбируется в виде полимерных частичек. Участие фенолов в составе сорбирующихся молекулярных комплексов, а ОН-групп фенолов — в образовании межмолекулярных Н-связей подтверждается тем, что сорбция щавелевой кислоты в присутствии обоих фенолов выше, чем в их отсутствие, а влияние пирогаллола большее, чем пирокатехина. Увеличение сорбции щавелевой кислоты в ряду кислот $HClO_4 < HCl < H_2SO_4$ говорит о том, что в состав сорбирующихся ассоциатов входят и анионы неорганических кислот, так как последние по их влиянию на активность воды располагаются в ряд $HCl < HClO_4 \leqslant H_2SO_4$ [168].

Обнаруженные донорно-акцепторные связи между компонентами тройных ассоциатов остаются и в разнолигандных комплексах, на что указывает положение сигнала протонов R^{2-} комплекса $TiSO_4 \cdot Hox \cdot R \cdot HSO_4^{2-}$ (см. рис. 4.2, сигнал *4*). В данном комплексе первые три лиганда находятся во внутренней сфере, а гидросульфат-ион, как это явствует из смещения сигнала в область слабых полей при увеличении концентрации серной кислоты или гидросульфата аммония,— во внешней. О наличии межлигандной водородной связи в четверном комплексе свидетельствует диамагнитный сдвиг сигнала протонов кольца по сравнению со спектром свободного пирокатехина, а также значительное уширение полос электронных спектров.

Таким образом, методами спектрофотометрии, сорбции на катионите и ПМР обнаружены лиганд-лигандные ассоциаты, состоящие из трех компонентов — многоатомного фенола (пирокатехина, пирогаллола, фенола), щавелевой и серной (или соляной) кислот. Сопоставление рядов устойчивости тройных ассоциатов с соответствующими бинарными, а также результаты исследования их спектров ПМР показало, что лиганд-лигандными (преимущественно водородными) связями объединены все три лиганда. Ассоциаты, в которых $H_2ox : C_6H_6O_n = 1 : 1$, находятся в димерном или тримерном состоянии. Наличие мостиковых протонов способствует поглощению тройных ассоциатов как на анионитах (благодаря Н-связям с переносом протона), так и на катионитах (благодаря повышению удельного заряда на мостиковых протонах). Гидратация последних меньше, чем изолированных протонов в растворе.

4.3. Тройной лиганд-эффект и признаки его наличия

При образовании разнолигандного комплекса по реакции

$$ML_2 + ML'_2 \rightleftharpoons 2MLL'$$

обычно связь металла с одним из лигандов упрочняется, а с другим — ослабляется. Реакция сопропорционирования таким образом сопровождается положительным и отрицательным лиганд-эффектами. Во взаимном влиянии лигандов принимают участие орбитали центрального атома [4]. Возможен также положительный лиганд-эффект для

двух различных лигандов (двойной лиганд-эффект), если РЛК содержит межлигандную Н-связь [165]. Предположение о возможном существовании положительного тройного лиганд-эффекта появилось в связи с обнаружением ассоциата, состоящего из трех различных лигандов — анионов пирокатехина, щавелевой и серной кислот [16]. Наличие в растворе межлигандных ассоциатов способствует образованию некоторыми ионами металлов соответствующих РЛК [177].

В аналитической и в других разделах химии известно уже большое число тройных систем, в которых образуются РЛК, значительно устойчивее бинарных. Это позволяет применять данное явление на практике, хотя его причины не изучены.

Цель настоящего раздела — проверка гипотезы существования тройного лиганд-эффекта путем сопоставления прочности связей титана (IV) с лигандами SO_4^{2-}, R^{2-}, ox^{2-}, Hox^-, $Hox\ H_2ox^-$, HR^- в четверных комплексах $TiHoxRSO_4^-$, $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$, тройных $TiHoxR_2^-$, $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$, $TiO(HoxH_2ox)\ (SO_4)_2^{3-}$ и бинарных (условно бинарных) $TiO\ (HoxH_2ox)^+$, $TiOox$, $TiOR$ и $TiOSO_4$. Группировку $HoxH_2ox^-$ следует рассматривать как единый составной лиганд [165].

Двойной и тройной лиганд эффекты формально указывают на общее повышение устойчивости всего комплекса или на увеличение энергии связи центральный атом — один из лигандов в зависимости от того, рассчитывается общая или ступенчатая константа устойчивости. Образование межлигандной Н-связи ведет к повышению ионной составляющей энергии связи центральный атом — лиганд (за счет увеличения отрицательного заряда на лигандах [155]), однако есть основание полагать, что тройной и двойной лиганд-эффекты обусловлены преимущественно ростом энергии присоединения лиганда к остальной части комплекса за счет межлигандных связей. В результирующую величину эффекта вносит свой вклад энтропийный фактор за счет замены нескольких лигандов в координационной сфере одним составным, дентатность которого равна сумме дентатностей компонентов.

Признаком наличия тройного лиганд-эффекта при формировании комплекса $MA_aB_bD_d$ может служить справедливость следующих неравенств для каждого из лигандов:

$$\frac{a_{MA_aB_bD_d}}{a_{M(IV)}a^a_{A(IV)}a^b_{B(IV)}} > \frac{a_{MA_aB_b}}{a_{M(III)}a^a_{A(III)}a^b_{B(III)}}, \qquad (4.1)$$

$$\frac{a_{MA_aB_bD_d}}{a_{M(IV)}a^a_{A(IV)}} > \frac{a_{MA_aB_b}}{a_{M(II)}a^a_{A(II)}}. \qquad (4.2)$$

Здесь a — активности; римскими цифрами обозначены системы четверные М — А — В — D, тройные (М — А — В; М — А — D; М — В —D) и бинарные (М — А; М — В; М — D). Правые части обоих неравенств представляют собой выражения полных констант устойчивости тройных или бинарных комплексов, а левые получены в результате умножения полных констант устойчивости четверных комплексов на активности в соответствующих степенях тех лигандов в четверных системах, которые отсутствуют в тройных и бинарных комплексах. Послед-

няя операция позволяет сопоставлять константы устойчивости четверных, тройных и бинарных комплексов.

Следует заметить, что описанный критерий наличия тройного или двойного лиганд-эффекта является только одним из возможных методов сопоставления устойчивости четверных, тройных и бинарных комплексов. Этой же цели можно достичь сравнением функций закомплексованности, численно равных отношению общей и равновесной концентраций центрального атома. Естественно, при связывании центрального атома в более прочный комплекс функция закомплексованности возрастает. Однако ее невозможно рассчитать для тех центральных атомов, для которых неизвестны все константы гидроксокомплексов, в частности для ванадия (V), ниобия (V), тантала (V), молибдена (VI) и др.

Следовательно, о наличии тройного и двойного лиганд-эффектов при образовании комплексов типа $MA_aB_bD_d$ и MA_aB_b можно судить по виду неравенств (4.1) и (4.2).

4.4. Двойной лиганд-эффект комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$

Имеется много различных пирокатехинатных комплексов титана (IV) в зависимости от кислотности и наличия в растворе других лигандов (рис. 4.4). Спектры *1* и *2* ($\lambda_{макс}$ = 400 и 380 нм) относятся соответственно к комплексам TiR_2 и $TiHoxR_2^-$. Подкисление хлорной кислотой растворов, содержащих комплекс $TiHoxR_2^-$ (ср. кривые *2* и *3*), приводит к его дальнейшему протонированию, в результате чего образуется несколько комплексов, среди которых, как будет показано, доминирует $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ с $\lambda_{макс}$ = 390 нм. Прибавление к последнему серной кислоты или гидросульфата аммония ведет к появлению нового комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ с $\lambda_{макс}$ = 405 нм (кривая *5*). Состав комплексов подтверждается постоянством констант их устойчивости в довольно широких интервалах кислотности и концентрации лигандов. Прибавлением сульфат-иона ($C_{HSO_4^-} < 2$ моль/л) к комплексу $TiHoxR_2^-$ при pH 0,8—2,5 достигается замена одного пирокатехинат-иона во внутренней координационной сфере комплекса на сульфат-ион (форма $TiHoxRSO_4^-$) с $\lambda_{макс}$ = 397 нм (кривая *4*). При $[H_2SO_4]$ (или $[HSO_4^-]$) $>$ $>$ 2 моль/л комплексы $TiHoxRSO_4^-$ и $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ присоединяют дополнительно анионы серной кислоты, переходя в комплексы с $\lambda_{макс}$ = 410 и 415 нм соответственно. При этом парамагнитное смещение сигналов протонов пирокатехина, связанного в оксалатно-пирокатехинатно-сульфатные комплексы титана, имеет те же направления и величину химического сдвига, как и в случае л-комплексов $H_2R \rightarrow HSO_4^-$ и $H_2oxH_2R \rightarrow HSO_4^-$ [16]. Поэтому можно предположить, что вторые анионы серной кислоты (в виде HSO_4^-) располагаются во внешней координационной сфере комплексов $TiSO_4HoxR(HSO_4)^{2-}$ и $TiSO_4(HoxH_2ox)(HR)_2(HSO_4)_n^{(n-1)-}$ (см. рис. 4.4, кривые *6* и *7*).

Рассмотрим изменение энергии связывания комплексами каждого из лигандов в отдельности по мере увеличения числа различных лигандов в комплексе, сопоставляя константы соответствующих равновесий. Комплексы, образуемые титаном (IV) со щавелевой кислотой в сильнокислых средах ($TiO(Hox)_2H_2ox$ при $C_{HClO_4} = 0,2 — 1,4$ моль/л, $TiO(HoxH_2ox)^+$ при $C_{HClO_4} = 1,4—2,5$ моль/л, $TiO(HoxH_2ox)(SO_4)_2^{3-}$ при $C_{H_2SO_4} = 0,4 — 3$ моль/л), содержат лигандные «блоки» $(Hox)_2H_2ox^{2-}$, $HoxH_2ox^-$ и $HoxH_2ox(SO_4)_2^{5-}$, составные части которых объединены прочными Н-связями [16]. Группировка $HoxH_2ox^-$, как будет показано, входит в состав окрашенного оксалатно-пирокатехинатного комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$. Формирование последнего в 0,5—2,5 М растворе $HClO_4$ можно математически описать при условии, что он содержит Ti^{4+}, а не TiO^{2+}, и два лиганда пирокатехина входят в виде HR^-, а не R^{2-}, в каком они реагируют при pH > 0,8. Концентрации различных форм комплексов титана были рассчитаны на основании уравнения материального баланса

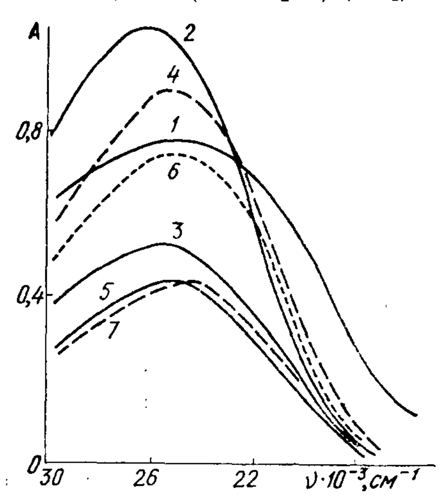


Рис. 4.4. Спектры поглощения комплексов титана IV: пирокатехинатного TiR_2 (*1*), оксалатно-пирокатехинатных $TiHoxR_2^-$ (*2*), $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ (*3*), оксалатно-пирокатехинатно-сульфатных $TiSO_4HoxR^-$ (*4*), $TiSO_4HoxH_2ox(HR)_2^-$ (*5*), $TiSO_4HoxR \cdot HSO_4^{2-}$ (*6*) и $TiSO_4HoxH_2ox(HR)_2 \cdot HSO_4^{2-}$ (*7*) при $C_{Ti} = 2 \cdot 10^{-4}$, $[H_2R] = 0,9$, $[H_2ox] = 0,24$ моль/л (*2—7*); $[HClO_4] = 2,0$ моль/л (*3*); $[NH_4HSO_4] = 2,0$ (*4*) и 4,0 моль/л (*6*); $[H_2SO_4] = 1,6$ (*5*) и 2,0 моль/л (*7*)

$$C_{Ti} = [TiO^{2+}] + [TiOox] + [TiOox_2^{2-}] + [TiO(Hox)_2H_2ox] + [TiO(HoxH_2ox)^+] + [TiHoxH_2ox(HR)_2^+] + [TiO(HR)_2]. \quad (4.3)$$

Формулой $TiO(HR)_2$ условно обозначен окрашенный комплекс, получающийся в отсутствие щавелевой кислоты. Природа центрального атома в нем (Ti^{4+} или TiO^{2+}) и величины заряда комплекса не установлены. Его доля, как видно из табл. 4.2, незначительна. При решении уравнения (4.3) использованы константы диссоциации (серной кислоты $K_2 = 1,15 \cdot 10^{-2}$; щавелевой кислоты $K_1 = 5,5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5,4 \times 10^{-5}$; пирокатехина $K_1 = 3,0 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-13}$) [167, 168] и константы устойчивости ($Ti(OH)_2$ $\beta_2 = 1,5 \cdot 10^{35}$ [140]; $TiOox_2^{2-}$ $\beta_1 = 1,8 \cdot 10^6$, $\beta_2 = 6,0 \cdot 10^{10}$ [166]; $TiO(Hox)_2H_2ox$ $\beta_{21} = 1,16 \cdot 10^5$; $TiOHoxH_2ox^+$ $\beta_{11} = 1,77 \cdot 10^2$ [165]; $TiO(HR)_2$ $\beta_2 = 9,2 \cdot 10^{18}$) (табл. 4.2). Рассчитано, что при $[HClO_4] > 1,5$ моль/л концентрацию комплекса $TiO(Hox)_2H_2ox$ можно не учитывать. Равновесные концент-

рации комплексов $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ и $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ заменены на их активные концентрации (коэффициент активности равен 1,10, $\mu = 2$).

Изучено влияние концентрации щавелевой кислоты (см. табл. 4.2) и пирокатехина (табл. 4.3). Установлено число этих лигандов в комплексе $Ti\,HoxH_2ox\,(HR_2)$ и вычислена константа его устойчивости:

$$\beta_{112} = a_{TiHoxH_2ox(HR)_2^+}/a_{Ti^{4+}}a_{Hox^-}a_{H_2ox}a^2_{HR^-} = (6{,}23 \pm 0{,}32) \cdot 10^{29}.$$

(среднее значение см. в табл. 4.2 и 4.3). Константа постоянна при $C_{HClO_4} = 0{,}5$—$2{,}5$ моль/л. При $[H_2ox] < 0{,}1$ и $[H_2R] < 0{,}2$ моль/л

Таблица 4.2. **Зависимость образования комплексов $TiHoxH_2ox\,(HR)_2^+$ от концентрации щавелевой кислоты ($C_{HClO_4} = 2$, $C_{Ti(IV)} = 2 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2R} = 0{,}6$ моль/л; $a_{112} = [TiHoxH_2ox\,(HR)_2^+] \cdot 1{,}1$; $a_{HR^-} = 8{,}03 \cdot 10^{-11}$ моль/л; $\Sigma Ti_{б.ц} = [TiO^{2+}] + [TiOox] + [TiOox_2^{2-}] + [TiOHoxH_2ox^+]$; $C_{112} = [TiHoxH_2ox\,(HR)_2^+])$ $K = a_{112}/a_{TiO^{2+}}a_{Hox^-}a_{H_2ox}$**

C_{H_2ox}, моль/л	A_{390} нм	$C_{112} \cdot 10^5$, моль/л	$\Sigma Ti_{б.ц} \cdot 10^5$, моль/л	$a_{Hox^-} \cdot 10^3$, моль/л	$a_{ox^{2-}} \cdot 10^7$, моль/л	$a_{TiO^{2+}} \cdot 10^5$, моль/л	$a_{Ti^{4+}} \cdot 10^{11}$, моль/л	$\beta_{112} \cdot 10^{-29}$	$K \cdot 10^{-3}$
0	0,095	0	18,88	0	0	18,88	6,32	—	—
0,1	0,414	3,93	15,14	2,44	0,56	13,22	4,34	6,31	1,34
0,2	0,767	8,42	11,01	4,88	1,12	7,36	2,47	5,98	1,30
0,3	1,067	12,12	7,47	7,32	1,68	4,42	1,49	6,30	1,34
0,4	1,210	13,91	5,80	9,76	2,24	2,76	0,92	6,35	1,35
0,5	1,300	15,00	4,57	12,20	2,80	1,84	0,62	6,75	1,37

получаются комплексы, в которых отношения $Hox^- : Ti\,(IV)$ и $HR^- : Ti\,(IV)$ равны единице.

Если привести концентрационные условия образования комплексов $TiO\,HoxH_2ox^+$, $Ti\,HoxH_2ox\,(HR)_2^+$ и $TiO\,(HR)_2$ к одной и той же форме центрального иона (например, к TiO^{2+}), то можно рассчитать величину взаимного влияния лигандов на прочность связей $Ti\,(IV)$ — $HoxH_2ox^-$ и $Ti\,(IV)$ — HR^-. Так, сопоставление константы устойчивости [165]

$$\beta_{11}^{TiO^{2+}} = a_{TiOHoxH_2ox^+}/a_{TiO^{2+}}a_{Hox}a_{H_2ox} = 1{,}77 \cdot 10^2$$

с константой равновесия

$$K = a_{TiHoxH_2ox(HR_2)^+}/a_{TiO^{2+}}a_{Hox^-}a_{H_2ox^-} = (1{,}34 \pm 0{,}02) \cdot 10^3$$

(см. табл. 4.2) показывает, что наличие лигандов HR^- в координационной сфере разнолигандного комплекса повышает прочность связывания $Ti\,(IV)$ — $HoxH_2ox^-$ почти на порядок. (Эта величина зависит от степени связывания титана в разнолигандный комплекс, т. е. от

равновесной концентрации пирокатехина). В свою очередь, лиганд $HoxH_2ox$ значительно повышает прочность связей Ti (IV) — HR^-, что видно из сравнения константы устойчивости

$$\beta^{TiO^{2+}}_{TiO(HR)_2} = a_{TiO(HR)_2}/a_{TiO^{2+}}a^2_{HR^-} = 9,2 \cdot 10^{18}$$

с аналогичным выражением для комплекса $Ti\,HoxH_2ox\,(HR)_2^+$. Для растворов, содержащих 2 моль/л $HClO_4$, 0,6 моль/л H_2R и 0,5 моль/л H_2ox (см. табл. 4.2), можно рассчитать величину

$$K' = a_{TiHoxH_2ox(HR)_2^+}/a_{TiO^{2+}}a^2_{HR^-} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,1/1,84 \cdot 10^{-5}(8,03 \times \times 10^{-11})^2 = 1,4 \cdot 10^{22}.$$

Значительное различие $\beta^{TiO^{2+}}_{TiO(HR)_2}$ и K' свидетельствует о том, что лиганды HR^- удерживаются в координационной сфере комплекса $TiHoxH_2ox\,(HR)_2^+$ в основном за счет межлигандной связи $HoxH_2ox$... ...HR^-.

Таблица 4.3. **Зависимость образования комплекса $TiHoxH_2ox\,(HR)_2^+$ от концентрации пирокатехина ($C_{HClO_4} = 2$, $C_{Ti(IV)} = 2 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2ox} = 0,3$ моль/л)**

C_{H_2R}, моль/л	$A_{390\ нм}$	$C_{112} \cdot 10^5$, моль/л	$\Sigma Ti_{б.ц.} \cdot 10^5$, моль/л	$a_{TiO^{2+}} \cdot 10^5$, моль/л	$a_{Ti^{4+}} \cdot 10^{11}$, моль/л	$a_{HR^-} \cdot 10^{11}$, моль/л	$\beta_{112} \cdot 10^{-29}$
0,2	0,365	4,16	15,71	9,29	3,11	2,73	(8,49)
0,4	0,680	7,76	12,01	7,10	2,36	5,46	5,49
0,6	1,067	12,12	7,45	4,42	1,49	8,19	6,08
0,8	1,270	14,45	5,06	3,00	1,04	10,92	5,83
1,0	1,430	16,28	3,20	1,90	0,64	13,65	6,79

Следовательно, для комплекса $TiHoxH_2ox\,(HR)_2^+$ обнаружено явление двойного лиганд-эффекта, заключающееся в том, что энергия связей Ti (IV) — $HoxH_2ox^-$ и Ti (IV) — $2HR^-$ больше энергий этих связей в комплексах $TiO\,(HoxH_2ox)^+$ и $TiO\,(HR)_2$. Обусловлено оно лиганд-лигандными связями $HoxH_2ox^-$...$2HR^-$, а также повышением отрицательного заряда на объединенных Н-связями лигандах.

4.5. Тройной лиганд-эффект комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$

Для определения состава и устойчивости комплекса с $\lambda_{макс} = 405$ нм изучено влияние активности ионов водорода, щавелевой кислоты и пирокатехина, а также концентрации серной кислоты (при условии $C_{HClO_4} + C_{H_2SO_4} = 2$ моль/л) на превращение комплекса с $\lambda_{макс} = 390$ нм в комплекс с $\lambda_{макс} = 405$ нм. Показано, что в последнем отношение Ti (IV) : $SO_4^{2-} = 1$.

Сопоставление данных табл. 4.4 и 4.5 с 4.2 и 4.3 показывает, что присоединение сульфат-иона к комплексу $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ не связано с замещением части анионов щавелевой кислоты или пирокатехина, потому что оба комплексанта влияют в квадрате на образование

Таблица 4.4. **Влияние концентрации щавелевой кислоты на образование комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ (C_{1121} = [$TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$], $C_{H_2R} = 0,6$ моль/л)**

Среда (C; a, моль/л)	C_{H_2ox}, моль/л	A_{405} нм	$C_{1121} \cdot 10^4$, моль/л	$a_{Hox^-} \cdot 10^3$, моль/л	$a_{ox^{2-}} \cdot 10^7$, моль/л	$a_{TiO^{2+}} \cdot 10^6$, моль/л	$a_{Ti^{4+}} \cdot 10^{13}$, моль/л	$\beta_{1121} \cdot 10^{-33}$
$C_{H_2SO_4} = 2$, $a_{H^+} = 2,20$,	0	0,092	—	0	0	3,93	13,20	—
$a_{SO_4^{2-}} = 1,15 \cdot 10^{-2}$,	0,08	0,250	0,268	1,95	0,45	3,42	11,43	(2,13)
$a_{HR^-} = 8,19 \cdot 10^{-11}$	0,16	0,415	0,528	3,90	0,90	2,87	9,61	1,31
	0,24	0,585	0,800	5,85	1,35	2,29	7,66	1,06
	0,32	0,720	1,000	7,80	1,80	1,81	6,06	1,08
	0,40	0,832	1,185	9,75	2,25	1,42	4,76	0,92
$C_{H_2SO_4} = 1$,	0	0,114	0	0	2,87	2,32	—	
$C_{NH_4HSO_4} = 1$,	0,08	0,342	0,343	3,90	1,91	2,26	1,83	1,19
$a_{H^+} = 1,10$,	0,16	0,603	0,742	7,80	3,82	1,54	1,24	0,97
$a_{SO_4^{2-}} = 2,05 \cdot 10^{-2}$,	0,24	0,808	1,072	11,70	5,73	0,98	0,79	0,97
$a_{HR^-} = 1,64 \cdot 10^{-10}$	0,32	0,910	1,234	15,60	7,64	0,69	0,56	0,89
	0,40	1,010	1,390	19,50	9,55	0,45	0,36	0,98

Таблица 4.5. **Влияние концентрации пирокатехина на образование комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ ($C_{H_2SO_4} = 2$, $C_{H_2ox} = 0,24$ моль/л; $a_{Hox^-} = 5,85 \cdot 10^{-3}$, $a_{ox^{2-}} = 1,35 \cdot 10^{-7}$, $a_{SO_4^{2-}} = 1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л)**

C_{H_2R}, моль/л	A_{405} нм	$C_{1121} \cdot 10^4$, моль/л	$a_{TiO^{2+}} \times 10^6$, моль/л	$a_{Ti^{4+}} \times 10^{13}$, моль/л	$a_{HR^-} \cdot 10^{10}$, моль/л	$\beta_{1121} \times 10^{-33}$
0,4	0,392	0,544	2,82	9,44	0,546	1,31
0,6	0,585	0,800	2,29	7,67	0,819	1,06
0,8	0,678	1,057	1,76	5,82	1,092	1,05
1,0	0,915	1,243	1,34	4,48	1,365	1,02

комплекса с $\lambda_{макс} = 405$ нм. Постоянство его константы устойчивости

$$\beta_{1121} = a_{TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-} / a_{Ti^{4+}} a_{Hox^-} a_{H_2ox} a^2_{HR^-} a_{SO_4^{2-}} = (1,06 \pm 0,10) \cdot 10^{33}$$

(среднее значение из табл. 4.4 и 4.5) имеет место при следующих концентрационных условиях: $C_{H^+} = 0,5 - 2,5$; $C_{H_2SO_4} = 0,2-2,0$; $[H_2R] > 0,2$ и $[H_2ox] > 0,1$ моль/л. При $[H_2R] < 0,2$ и $[H_2ox] < 0,1$ моль/л частично образуются оксалатно-пирокатехинатно-сульфатные комплексы, в которых HR^- : Ti (IV) = 1 и Hox^- : Ti (IV) 1. При $C_{H^+} <$

$< 0,5$ моль/л в оксалатно-пирокатехинатно-сульфатных растворах титана сосуществует несколько комплексов с меньшей степенью протонирования, чем комплекс $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$. Количество анионов пирокатехина и щавелевой кислоты при этом уменьшается с двух до одного.

Небольшое отличие в составе комплексов $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ и $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ позволяет сравнить в них прочность связей Ti^{4+} — $HoxH_2ox^-$ и Ti^{4+} — $2HR^-$. Соответствующие данные для связи Ti^{4+} — $HoxH_2ox^-$ можно получить, умножив константы β_{112} и β_{1121} соответственно на $a^2_{HR^-}$ и $a^2_{HR^-}a_{SO_4^{2-}}$. Для $C_{H^+} = 2$ ($HClO_4$ или H_2SO_4) и $[H_2R] = 0,6$ моль/л получены такие результаты: $\beta_{112}a^2_{HR^-} = 6,23 \times 10^{29} \cdot 0,646 \cdot 10^{-20} = 4,02 \cdot 10^9$; $\beta_{1121}a^2_{HR^-}a_{SO_4^{2-}} = 1,06 \cdot 10^{33} \times 0,646 \cdot 10^{-20} \cdot 1,15 \cdot 10^{-2} = 7,55 \cdot 10^{10}$. Для аналогичной оценки изменения прочности двух связей Ti^{4+} — HR^- умножим величины $\beta_{112}a_{Hox^-}a_{H_2ox}$ и $\beta_{1121}a_{Hox^-}a_{H_2ox}a_{SO_4^{2-}}$. При $C_{H_2ox} = 0,4$ и $C_{H^+} = 2$ моль/л имеем $\beta_{112}a_{Hox^-}a_{H_2ox} = 6,23 \cdot 10^{29} \cdot 9,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 = 2,43 \cdot 10^{27}$; $\beta_{1121}a_{Hox^-}a_{H_2ox}a_{SO_4^{2-}} = 1,06 \cdot 10^{33} \cdot 9,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 \times 1,15 \cdot 10^{-2} = 4,56 \cdot 10^{28}$. Следовательно, присоединение сульфат-иона к комплексу $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ повышает прочность связи Ti^{4+} — $HoxH_2ox^-$, как и связей Ti^{4+} — HR^-, приблизительно на один порядок.

Осталось установить влияние лигандов $HoxH_2ox^-$ и HR^- на прочность связи Ti^{4+} — SO_4^{2+}. С этой целью изучена зависимость спектров поглощения оксалатно-пирокатехинатных комплексов титана от концентрации серной кислоты при $C_{H^+} = 2$ моль/л (вводились добавки $HClO_4$), $C_{H_2ox} = 0,24$, $C_{H_2R} = 0,9$ и $C_{Ti(IV)} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При увеличении концентрации серной кислоты максимумы на спектрах поглощения постепенно сдвигались с 390 до 405 нм (см. рис. 4.4). При $C_{H_2SO_4} = 0,18$ моль/л ($a_{SO_4^{2-}} = 1,035 \cdot 10^{-3}$ моль/л) концентрации обоих окрашенных комплексов становились одинаковыми. Полученные результаты позволяют рассчитать

$$K = a_{TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-}/a_{TiHoxH_2ox(HR)_2^+}a_{SO_4^{2-}} = 9,7 \cdot 10^2.$$

Известно, что концентрационная константа устойчивости моносульфатного комплекса титанила равна $2,5 \cdot 10^2$. Переход от равновесных концентраций к активностям при $\mu = 2$ дал величину $8,7 \cdot 10^2$ [165]. Несмотря на то что электростатические и стерические условия благоприятнее для присоединения сульфат-иона к TiO^{2+}, чем к $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$, тем не менее присоединение к последнему иона SO_4^{2-} происходит даже легче, чем к титанил-иону.

Таким образом, при переходе от бинарных к тройным и далее к четверному комплексам может иметь место взаимное упрочение связей всех лигандов, принимающих участие в формировании составного

лиганда. Конкретная величина, на которую повышается прочность связи для каждого лиганда, зависит от природы последнего и определяется энергией межлигандных связей, в которых участвует данный лиганд.

Для комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ обнаружено явление, названное тройным лиганд-эффектом. Оно характеризуется бо́льшей энергией связей всех трех лигандов в четверном комплексе по сравнению с тройными и бинарными комплексами и обусловлено изменением энтальпии (увеличением энергии связи центрального атома с лигандами за счет повышения отрицательного заряда на объединенных Н-связями лигандах и наличием связей лиганд-лиганд), а также энтропийным фактором — участием в комплексообразовании полидентатного «лигандного блока».

4.6. Тройной лиганд-эффект комплекса $TiSO_4HoxR^-$

Образование комплекса $TiSO_4HoxR^-$ описано в работах [16, 177], поэтому мы приведем только результаты по изменению прочности связи центрального атома с каждым из лигандов. Учитывая, что в комплексе с $\lambda_{макс} = 397$ нм соотношение Ti (IV) : $SO_4^{2+} = 1:1$, концентрационные условия его образования целесообразно сопоставить с константой устойчивости моносульфатного комплекса титанила $TiOSO_4$, равной $2{,}5 \cdot 10^2$. По данным [177] рассчитана аналогичная константа для четверного комплекса

$$K^{(IV)} = a_{TiSO_4HoxR^-}/a_{TiO^{2+}}a_{SO_4^{2-}} = 5{,}5 \cdot 10^{-5}/4{,}8 \cdot 10^{-9} \cdot 9{,}6 \cdot 10^{-2} = 1{,}21 \cdot 10^5,$$

т. е. прочность связи Ti (IV) — SO_4^{2-} в четверном комплексе почти на три порядка больше, чем в $TiOSO_4$.

Концентрация пирокатехина влияет на формирование комплекса $TiSO_4HoxR^-$ (табл. 4.6). Рассчитана общая константа устойчивости

$$\beta_{111} = a_{TiSO_4HoxR^-}/a_{Ti^{4+}}a_{SO_4^{2-}}a_{Hox^-}a_{R^{2-}} = (3{,}46 \pm 0{,}22) \cdot 10^{35},$$

а также константа равновесия

$$K_{R^{2-}}^{TiO^{2+}} = a_{TiSO_4HoxR^-}/a_{TiO^{2+}}a_{R^{2-}} = (2{,}33 \pm 0{,}14) \cdot 10^{24},$$

сопоставимая с константой монопирокатехинатного комплекса титанила TiOR. Согласно [202],

$$K_{TiOR}^{TiO^{2+}} = a_{TiOR}/a_{TiO^{2+}}a_{R^{2-}} = 1{,}0 \cdot 10^{19},$$

т. е. пирокатехинат-ион связан в комплексе $TiSO_4HoxR^-$ приблизительно на пять порядков прочнее, чем в комплексе TiOR.

Сравнить эффективность связывания лиганда Hox^- в комплекс $TiSO_4HoxR^-$, по-видимому, не с чем, потому что нет достоверных сведений о более простых комплексах титанила, которые бы содержали указанный лиганд. Сопоставление влияния концентрации щавелевой кис-

лоты на образование комплексов $TiSO_4HoxR^-$ и $TiHoxR_2^-$ при pH 1,0 показало, что для получения первого комплекса необходима в два раза большая концентрация Hox^-, чем для второго. Так, титан (IV) связывается практически полностью в комплекс $TiSO_4HoxR^-$ при $[H_2ox] = 0{,}4$, а в комплекс $TiHoxR_2^-$ — при 0,2 моль/л (при концентрации пирокатехина 1,5 моль/л). Тем не менее комплекс $TiSO_4HoxR^-$ образуется (см. табл. 4.6) при гораздо меньших концентрациях ионов TiO^{2+} и ox^{2-} (по крайней мере на порядок), чем это соответствует константе

Таблица 4.6. **Зависимость образования комплекса $TiSO_4HoxR^-$ от концентрации пирокатехина** ($C_{Ti(IV)} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2ox} = 0{,}16$, $C_{NH_4HSO_4} = 1{,}6$ моль/л; pH =0,97; $a_{H^+} = 0{,}107$, $a_{Hox^-} = 5{,}5 \cdot 10^{-2}$, $a_{ox^{2-}} = 2{,}78 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{111} = [TiHoxSO_4R^-]$)

$$K^{TiO^{2+}}_{(R^{2-})} = a_{111}/a_{TiO^{2+}}a_{R^{2-}}$$

C_{H_2R}, моль/л	$A_{397нм}$	$C_{111} \cdot 10^5$, моль/л	$a_{TiO^{2+}} \cdot 10^8$, моль/л	$a_{Ti^{4+}} \cdot 10^{17}$, моль/л	$a_{R^{2-}} \cdot 10^{23}$, моль/л	$\beta_{111} \cdot 10^{-35}$	$K^{TiO^{2+}}_{R^{2-}} \times 10^{-24}$
0,08	0,115	1,84	4,53	3,47	2,1	3,17	2,14
0,16	0,214	3,40	4,10	3,15	4,2	3,21	2,17
0,24	0,334	5,01	3,60	2,76	6,3	3,59	2,42
0,32	0,428	6,34	3,17	2,43	8,4	3,87	2,59
0,40	0,515	7,89	2,84	2,18	10,5	3,45	2,32

устойчивости монооксалатного комплекса TiOox, равной $1{,}8 \cdot 10^6$. Следовательно, лиганд-лигандные взаимодействия $Hox^- ... 2R^{2-}$ и $R^{2-} ... Hox^- ... SO_4^{2-}$ играют существенную роль в связывании лиганда Hox^- в оба РЛК.

Явления двойного и тройного лиганд-эффектов довольно распространены, чем объясняется часто наблюдаемая бóльшая устойчивость РЛК по сравнению с бинарными. Это используется в аналитической химии для повышения специфичности определения иона металла и лиганда [1]. Многие РЛК с участием биолигандов получаются легче, чем бинарные комплексы [203].

Двойной и тройной лиганд-эффекты могут играть как положительную, так и отрицательную роль в аналитической химии. Положительная их роль уже реализуется иногда, когда РЛК образуются в более жестких условиях, чем бинарные комплексы. Известно много работ [175, 177, 197, 198], в которых описывается синтез РЛК в более кислой среде по сравнению с областью pH, в которой устойчивы бинарные комплексы. Учитывая, что РЛК, содержащие межлигандные связи, дает только часть ионов металлов в определенной степени окисления [177], двойной и тройной лиганд-эффекты способствуют повышению специфичности определения и иона металла, и лиганда.

Примером отрицательного проявления тройного лиганд-эффекта является влияние сульфат-ионов на спектрофотометрические характе-

ристики комплексов $TiHoxH_2ox(HR)_2^+$ и $TiHoxR_2^-$. Нежелательные последствия усугубляются тем, что оксалатно-пирокатехинатно-сульфатные комплексы $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$ и $TiHoxRSO_4^-$ образуются при значительно меньших концентрациях сульфат-ионов, чем следует из расчетов, в которых принимаются во внимание константы оксалатных, оксалатно-пирокатехинатных и сульфатных комплексов титана (IV). Различие молярного коэффициента погашения и длины волны оксалатно-пирокатехинатных и оксалатно-пирокатехинатно-сульфатных комплексов титана (IV) может быть источником ошибок при фотометрическом определении титана. Вероятность ошибки возрастает, если серная кислота или ее соли применяются для переведения исследуемой пробы в раствор, потому что точная концентрация в растворах сульфат-ионов не всегда известна. Для избежания ошибки нужно градуировочный график строить при той же концентрации сульфат-ионов, которая ожидается в исследуемых растворах.

Таким образом, для оксалатно-пирокатехинатно-сульфатного комплекса $TiHoxRSO_4^-$, так же, как и для комплекса $TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$, характерен тройной лиганд-эффект. Он заключается в том, что четверной комплекс получается при меньших концентрациях компонентов, чем даже бинарный комплекс титана с каждым из лигандов. С его проявлением следует считаться при проведении фотометрических методов анализа.

4.7. Влияние межлигандных связей на ширину полос электронных спектров и использование этого свойства для обнаружения новых четверных комплексов

Вопрос влияния межлигандных Н-связей на ширину полос электронных спектров частично затрагивался в гл. 2 при сопоставлении ширины полос фенолятных и пирокатехинатных комплексов титана (IV) в растворах серной кислоты. В связи с многоплановостью данной проблемы ее целесообразно решать с привлечением большего числа экспериментальных данных, уделив внимание анализу всех причин, от которых зависит форма спектральных полос.

Известно [204, 205], что ширина полос электронных спектров зависит в основном от колебательных движений, на которые влияют межмолекулярные взаимодействия: образование водородных и электроно-донорно-акцепторных связей, ионных пар и сольватов. Кроме того, уширение полос электронных спектров могут вызывать и другие причины: перекрывание нескольких индивидуальных гауссиан (наличие в равновесии нескольких форм комплексов или реагентов, способность хромофора существовать в нескольких стереоизомерах, перекрывание близких по энергии полос одного и того же хромофора), процессы полимеризации, переход от замороженных растворов к истинным, изменение порядка связи. По-видимому, из всех перечисленных причин главной является формирование водородных связей. Действительно, согласно [121], константы скорости образования большинства комплек

сов с водородными связями равны 10^6—10^{11} $с^{-1}$ в зависимости от того, являются Н-связи циклическими (двухступенчатыми) или открытыми. Эти величины намного меньше, чем частоты электронных спектров $\omega = \upsilon\nu$ (где $\upsilon = 3 \cdot 10^{10}$ см/с, а ν — волновое число, $см^{-1}$). Для электронных спектров значения ω равны $(0{,}3—1{,}5) \cdot 10^{15}$ $с^{-1}$. Если между двумя компонентами образуется водородная связь X—H...Y, то при рассмотрении системы в отрезок времени примерно ω^{-1} *с* имеет место множество состояний, различающихся не только расстояниями X—H, H—Y, но, что самое главное, величиной электронной плотности на атомах X, H и Y, а также на молекулах, которым эти атомы принадлежат. Непрерывный набор различных состояний при взаимодействии с электромагнитной волной с энергией $h\nu$ даст уширение спектральной полосы. Ширина полосы спектра определяется величиной полуширины $\Delta\nu_{0,5}$, т. е. разностью волновых чисел, для которых молярный коэффициент поглощения становится равен 0,5 максимального значения.

Напрашивается идея о возможности применения сведений об уширении полос электронных спектров для характеристики межлигандных взаимодействий как в отсутствие центрального атома, так и при комплексообразовании. Для получения более достоверных результатов целесообразно основное внимание уделить тем лигандам и комплексам с их участием, для которых данные о наличии межлигандного взаимодействия получены другими методами (ЯМР, изменением оптической плотности). Из центральных атомов рассмотрены ниобий, тантал и титан, наиболее часто дающие разнолигандные комплексы, содержащие межлигандные связи [177], а из комплексантов — ЭДТА (Na_2HY), кислоты (щавелевая, серная, фосфорная, хлористо- и фтористоводородные, хлорная) и многоатомные фенолы (фенол, пирокатехин, пирогаллол, тайрон). Из ароматических углеводородов только для комплекса 1,3,5-триметилбензола с удовлетворительной точностью удалось измерить полуширину длинноволнового спектра. Сведения о межлигандных связях полезны, так как последние являются одним из наиболее важных факторов термодинамической устойчивости РЛК [177].

Результаты, полученные на разных спектрофотометрах, немного отличались, что особенно заметно для узких полос или при наличии тонкой структуры, наблюдавшейся при изучении ароматических углеводородов и фенолов в газовой фазе либо в индифферентных органических растворителях. Для устранения ошибки прибора все спектры сняты на одном приборе «Specord UV VIS», для чего полученные ранее данные [177] на приборе СФ-4 повторены на самозаписывающей установке. Опыты по электродиализу проведены на установке, описанной в работе [86]. Точность определения волнового числа максимального поглощения $\nu_{макс}$ и $\Delta\nu_{0,5}$ составляла 20—50 $см^{-1}$.

Из табл. 4.7 видно, что для фенола и пирокатехина характерны самые узкие полосы в растворах насыщенных углеводородов; между растворенным веществом и растворителем действуют преимущественно дисперсионные силы. При переходе к водным растворам полосы заметно уширяются за счет водородных связей C—OH...OH_2. При наличии последних дополнительное взаимодействие фенолов с неорганическими кислотами и образование при этом малоустойчивых молеку-

лярных комплексов [139] почти не сказывается на ширине полос. Из приведенных в табл. 4.7 молекулярных комплексов фенолов максимальное уширение вызывают водородные связи между фенолами и триоктиламином (ТОА) с переносом протона от ОН-групп фенолов к атому азота ТОА [193]. Подобное уширение электронных спектров хлорфенолов наблюдалось при замене циклогексана на триэтиламин

Таблица 4.7. **Значения полуширин $\Delta\nu_{0,5}$ длинноволновых полос некоторых ассоциатов, содержащих фенол, пирокатехин и (или) щавелевую кислоту**

Комплексант или его ассоциат	Среда	$\nu_{макс} \cdot 10^{-3}$, см$^{-1}$	$\Delta\nu_{0,5} \cdot 10^{-3}$, см$^{-1}$
C_6H_5OH	Гексан	37,25	2,42
$C_6H_5OH \cdot H_2O$	Вода, pH 4	37,00	2,96
$C_6H_5OH \cdot Cl^-$	8 моль/л HCl	37,10	3,00
$C_6H_5OH \cdot H_2PO_4^-$	8 моль/л H_3PO_4	37,15	3,06
$C_6H_5OH \cdot ClO_4^-$	8 моль/л $HClO_4$	37,30	3,12
$C_6H_5OH \cdot HSO_4^-$	8 моль/л H_2SO_4	37,30	3,12
$C_6H_5OH \cdot H_2ox$	0,3 моль/л H_2ox	36,92	3,25
$C_6H_5OH \cdot TOA$	Гексан; 0,01 моль/л ТОА	36,95	3,73
H_2R	Гексан	36,35	2,40
$H_2R \cdot H_2O$	Вода, pH 4	36,40	2,88
$H_2R \cdot Cl^-$	8 моль/л HCl	36,47	2,80
$H_2R \cdot H_2PO_4^-$	8 моль/л H_3PO_4	36,55	2,77
$H_2R \cdot ClO_4^-$	8 моль/л $HClO_4$	36,70	2,74
$H_2R \cdot HSO_4^-$	8 моль/л H_2SO_4	36,70	2,74
$H_2R \cdot TOA$	Гексан	36,40	3,18
$H_2R \cdot H_2ox$	0,3 моль/л H_2ox 1 моль/л HCl	36,40	3,05
$H_2R \cdot H_2ox \cdot HSO_4^-$	0,3 моль/л H_2ox 6 моль/л H_2SO_4	36,40	3,20
$(H_2ox)_n$	$C_{H_2ox} = (2-10) \cdot 10^{-3}$; 0,2 моль/л H_2SO_4	40,06	6,42
$(H_2ox)_n \cdot nH_2SO_4$	$C_{H_2ox} = (2-10) \cdot 10^{-3}$; 8 моль/л H_2SO_4	40,06	7,14

в качестве растворителя [144]. Чуть меньше уширение длинноволновых полос фенолов в случае ассоциатов типа $H_2R \cdot H_2ox$ и $H_2R \cdot H_2ox \cdot H_2SO_4$ с межлигандными связями [177]. Вероятно, повышенное значение полуширины полосы $n \rightarrow \pi^*$ щавелевой кислоты обусловлено образованием Н-связей.

Формирование межлигандных связей в разнолигандных комплексах приводит к появлению весьма широких полос в длинноволновой части спектра. Они представляют собой полосы переноса заряда с молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на молекулах

многоатомного фенола, на вакантные d-орбитали атомов Ti (IV), Nb(V) и Ta(V). Как показано на примере титана (IV) [177], РЛК, у которых лигандами служат анионы поликарбоновых кислот и многоатомных фенолов, содержат межлигандные Н-связи. Наличием последних можно объяснить бо́льшие значения $\Delta\nu_{0,5}$ РЛК по сравнению с $\Delta\nu_{0,5}$ бинарных комплексов. Особенно такое уширение заметно для фенолятных комплексов титана, а также тайронатных комплексов ниобия и тантала. Разнолигандные комплексы всех трех элементов с анионами пирокатехина или пирогаллола также имеют широкие симметричные полосы. Можно было ожидать, что пирокатехинатные и пирогаллолатные комплексы в отсутствие второго лиганда будут характеризоваться узкими полосами. Однако получены широкие несимметричные контуры.

Нами изучены причины уширения полос бинарных комплексов. Методом электродиализа установлено, что пирокатехинатные и пирогаллолатные комплексы тантала, ниобия и титана при pH 0—4 не диффундируют через полупроницаемую перегородку (целлофан), т. е. находятся в полимерном состоянии. Некоторые из них, полученные в кислой среде, малорастворимы. Сопоставление спектров комплексов, снятых при разных кислотностях и концентрациях многоатомного фенола, показывает, что в этих растворах практически всегда находится смесь различных комплексов. Проявление этих факторов и приводит к возникновению широких несимметричных полос бинарных комплексов, содержащих пирокатехин или пирогаллол. При pH $>$ 4 полосы бинарных комплексов сужаются (табл. 4.8). Все разнолигандные комплексы ниобия, тантала и титана проходят через полупроницаемую перегородку.

Из малых значений $\Delta\nu_{0,5}$ тайронатных и тайронатно-фторидных комплексов можно сделать вывод, что наличие зарядов в боковых цепях лигандов (группы SO_3^-) и их гидратация не приводят к заметному уширению полос переноса заряда лиганд — центральный атом. Малые значения полуширин фторидсодержащих РЛК, по-видимому, свидетельствуют об отсутствии заметного лиганд-лигандного взаимодействия F^- — R^{2-}. Экстракция таких комплексов раствором ТОА сопровождается уширением полосы. Например, полоса фторидно-пирокатехинатного комплекса тантала уширяется от 42 500 до 54 500 см$^{-1}$, что однозначно свидетельствует о влиянии Н-связей O...H—N$<$ на уширение спектров.

Различие величин $\Delta\nu_{0,5}$ пирокатехинатно (или пирогаллолатно)-оксалатных и пирокатехинатно (или пирогаллолатно)-оксалатно-сульфатных комплексов тантала указывает не только на наличие межлигандных Н-связей (широкие полосы), но может служить критерием включения сульфат-иона в состав комплексов. Превращение тройного комплекса в четверной (см. табл. 4.8) сопровождается изменением и $\nu_{макс}$. Межлигандные связи у этого типа разнолигандных комплексов обнаруживаются методом ЯМР [16].

Следует остановиться на окрашенных в желтый цвет образующихся в растворах кислот π-комплексах переноса заряда. Наиболее изучены

Таблица 4.8. **Значения полуширин полос электронных спектров $\Delta\nu_{0,5}$ некоторых бинарных и разнолигандных комплексов ниобия, тантала и титана**

Комплекс	pH (или концентрация кислоты)	$\nu_{макс}\cdot10^{-3}$, $см^{-1}$	$\Delta\nu_{0,5}\cdot10^{-3}$, $см^{-1}$
$NbO(tir)_2^{5-}$	0—2,5	30,30	2,35
$Nb(tir)_2F_2^{5-}$	0—2,5	30,38	2,40
$NbYHtir^{2-}$	2,0—3,0	22,25	6,82
NbO_2R^-	4,2	30,30	3,80
$NbOR_2 + Nb(OH)_3R$	2,0—3,0	31,30	5,72
$NbORF_2^-$	2,0—3,0	31,86	2,40
NbYHR	2,0—3,0	20,85	6,46
$NbO_2(pg)$	4,2	30,80	3,95
$NbO(pg)_2^- + Nb(OH)_3(pg)$	2,0—3,0	30,78	4,95
$NbO(pg)F_2^-$	1,0—3,0	31,30	2,40
NbYHpg	2,0—3,0	21,00	6,76
$TiO(C_6H_5O)_2$	1,0—3,0	30,30	3,80
$Ti(C_6H_5O)_2\ oxHox^-$	0,5—2,5	27,20	9,25
$Ti(HSO_4)_6(C_6H_5OH)_2^{2-}$	8 M H_2SO_4	24,57	7,84
$Ti(HSO_4)_6C_6H_3(CH_3)_3^{2-}$	15 M H_2SO_4	24,05	9,25
$Ti(ClO_4\cdot H_2R)_2^{2+}$	8 M $HClO_4$	23,28	9,75
$Ti(H_2PO_4)_6(H_2R)_2^{2-}$	8 M H_3PO_4	23,55	9,80
$TiCl_6(H_2R)_2^{2-}$	8,9 M HCl	23,60	10,35
$TiO(HR)_2 + TiR_2$	2 M $HClO_4$	26,3; 24,4	8,40
$TiHoxH_2ox(HR)_2^+$	2 M $HClO_4$	25,68	8,64
$Ti(HSO_4)_6^{2-}$	5,5—16,0 M H_2SO_4	50,00	10,70
$[Ti(HSO_4)_n(H_2O)_{6-n}]_m$	0,5—5,0 M H_2SO_4	41±0,5	7,2±0,
$Ti(HSO_4)_6(H_2R)_2^{2-}$	8 M H_2SO_4	23,20	9,60
$TiHoxH_2ox(HR)_2SO_4^-$	1 M $HClO_4$ + 1 M H_2SO_4	24,70	8,86
$TiHoxH_2oxSO_4(HR)_2HSO_4^{2-}$	2 M H_2SO_4 + + 1 M NH_4HSO_4	24,10	9,25
$TiOR + TiR_2$	2,5	24,1; 24,4	9,25
$TiHoxR_2^-$	2,5	26,25	9,18
$TiHoxRSO_4^-$	2,5	25,12	8,14
$TiHoxRCl_2^-$	1,2—2,5	24,10	7,96
$TaO(tir)_2^{5-}$	1,0—3,0	31,25	3,06
$TaF_3(tir)_2^{5-}$	1,0—3,0	31,34	3,00
$Ta(tirHox)_2^{5-}$	1,0—1,8	26,30	5,20
$TaYH(tir)^{2-}$	2,5	27,80	6,95
$TaOR_2^-$	8,2—9,5	32,30	4,80
$TaOR_2^- + Ta(OH)_3R$	1,0—3,0	32,45	5,60
$TaORF_2^-$	1,2—3,0	32,80	4,25
TaoxHoxR	1,0—3,0	25,06	5,65
$TaoxHoxR_2^{2-}$	1,0—3,0	25,00	5,80
TaYHR	2,1—3,2	26,70	6,50
$TaoxYH_2R^-$	2,2—3,0	27,65	7,15

Комплекс	pH (или концентрация кислоты)	$\nu_{макс} \cdot 10^{-3}$, $см^{-1}$	$\Delta\nu_{0,5} \cdot 10^{-3}$, $см^{-1}$
$TaoxYH_2R_2^{3-}$	2,2—3,0	27,60	5,30
$TaoxHoxRSO_4^{2-}$	1,0—30	24,70	6,85
$TaR_3 \cdot H \cdot TOA$	2,0—3,0; *н*-гептан	30,30	5,60
$TaoxHoxR_2 (H \cdot TOA)_2$	2,0—3,0; *н*-гептан	25,65	6,30
$TaOF_2R \cdot H \cdot TOA$	2,0—3,0; *н*-гептан	32,85	5,45
$TaO (pg)_2^-$	9,2—10,3	32,00	4,80
$TaO (pg) F_2^-$	2,0—3,0	32,28	4,35
TaYH (pg)	2,0—3,0	27,06	6,76
TaoxHox (pg)	2,0—3,0	25,06	5,70
$TaoxHox (pg)_2^{2-}$	2,0—3,0	25,00	5,85
$TaoxHox (pg) SO_4^{2-}$	1,2—2,6	24,70	6,80
$TaoxYH_2(pg)^-$	1,7—2,8	26,60	7,25

из них комплексы титана (IV) с фенолами [139, 141] и ароматическими углеводородами [133]. Повышение устойчивости комплексов при понижении потенциала ионизации электронодоноров говорит о том, что молекулы фенолов и углеводородов входят во внешнюю сферу комплексов. Все они (см. табл. 4.8) характеризуются крайне широкими полосами. Сопоставление данных для комплексов $Ti (HSO_4)_6 (H_2R)_2^{2-}$ и $Ti (HSO_4)_6 (C_6H_5OH)_2^{2-}$ свидетельствует о наличии водородных связей между ОН-группами фенолов и гидросульфат-ионами, расположенными в координационнной сфере, а также о том, что образование водородных связей является основной причиной уширения спектральной полосы.

Приведенные результаты подтверждают сделанные ранее [177] выводы о том, что межлигандные связи в комплексах между центральными атомами со структурой d^0 играют существенную роль в стабилизации комплекса. Такая трактовка подтверждается большей устойчивостью пирокатехинатно-сульфатного комплекса по сравнению с фенолятно-сульфатным [141]. Кроме того, протонсодержащие лиганды (HSO_4^-, $H_2PO_4^-$), входящие во внутреннюю координационную сферу, участвуют в формировании межлигандных Н-связей типа

$$S\begin{matrix}\nearrow O...HO \searrow \\ \searrow OH...O \nearrow\end{matrix}S$$

или S=O...H—O—S. Это подтверждается большой величиной $\Delta\nu_{0,5}$ комплекса $Ti (HSO_4)_6^{2-}$, по-видимому, доминирующего при $[H_2SO_4] > 5$ моль/л. Полоса с $\nu_{макс} = 50\,000$ $см^{-1}$ не обусловлена полимеризацией комплекса титана, так как последняя наблюдается при $C_{H_2SO_4} = 0,5—3,5$, $C_{Ti} > 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (при $C_{H^+} = 8$ моль/л) [206]. В полимеризации титана в сернокислых растворах принимают участие формы $Ti (H_2O)_n (HSO_4)_{6-n}$, а не $TiOSO_4$ или $TiO (SO_4)_2^{2-}$, как полагают авторы работы [206]. Полимеризация титана (IV) в сернокислых растворах сопровождается появлением широкой полосы с $\nu_{макс}$ =

$= (41 \pm 0{,}5) \cdot 10^3$ и полушириной $(7{,}2 \pm 0{,}5) \cdot 10^3$ $см^{-1}$. Лиганды HSO_4^- и $H_2PO_4^-$ в комплексах, образующихся в концентрированных растворах серной и фосфорной кислот, обнаружены методом ЭПР [52]. Сведения о межлигандных связях полезны для выяснения причин повышенной устойчивости разнолигандных и некоторых бинарных комплексов [165, 177, 202].

Таким образом, сопоставление значений полуширины электронных спектров бинарных и разнолигандных комплексов может дать ценные сведения о природе межлигандных взаимодействий (особенно о наличии межлигандных водородных связей) при условии, что бинарные комплексы не представляют собой смесь различных форм с близкими спектрофотометрическими характеристиками и если бинарные комплексы не заполимеризованы.

Согласно [177], прочность Н-связей между ЭДТА и анионами многоатомных фенолов понижается в ряду R^{2-} — pg^{2-} — tir^{4-}. В таком же направлении (см. табл. 4.8) увеличивается значение $\Delta\nu_{0,5}$ РЛК тантала и ниобия. Эти результаты следует считать закономерными, так как при понижении прочности Н-связей уменьшается время жизни $\Delta\tau$ Н-связанного комплекса, в результате чего уширяется спектральная полоса $\Delta\omega$ в соответствии с зависимостью $\Delta\omega\Delta\tau \sim {}^1/_2\,\pi$. Кроме того, по ширине полос электронных спектров можно обнаружить новые разнолигандные комплексы с тремя различными лигандами в условиях равновесия. Сопоставление полуширины длинноволновых полос электронных спектров фенола, пирокатехина и щавелевой кислоты при образовании ими молекулярных комплексов в различных средах показало, что заметное уширение полос происходит при формировании только Н-связей, особенно Н-связей с переносом протона. π-Комплексы фенолов с неорганическими кислотами мало влияют на ширину полос.

4.8. Образование комплексов с тремя различными лигандами при замещении части функциональных групп полидентатного лиганда в комплексах с двумя лигандами

Одним из факторов устойчивости комплекса с тремя различными лигандами является участие всех лигандов в образовании межлигандных связей. В настоящем разделе показано, что формирование межлигандных связей именно всеми лигандами не есть необходимым условием образования устойчивого комплекса с тремя различными лигандами, так как вполне устойчивые комплексы такого состава могут быть получены замещением части функциональных групп полидентатного лиганда на лиганд меньшей дентатности. Межлигандные связи при этом могут образоваться, но в то же время их наличие не обязательно. Данное предположение проверено экспериментально на разнолигандных комплексах, один из лигандов в которых полидентатный (анионы комплексонов или молекулы полиаминов). По величине дентатности, а также исходя из анионного характера лиганда предпочтение следует отдать комплексону, например ЭДТА, максимальная дентатность которого равна шести.

Известно [207, 208], что тантал (V) с ЭДТА (Na_2H_2Y) и пирокатехином или пирогаллолом при pH 1,5—3,5 образует разнолигандные комплексы типа TaHYR с $\lambda_{макс}$ = 375, а ниобий (V) — аналогичный комплекс с $\lambda_{макс}$ = 480 нм. Несмотря на значительное различие электронных спектров, удовлетворительной избирательности фотометрического определения тантала и ниобия в виде таких РЛК достичь не удается из-за частичного перекрывания полос светопоглощения. Большая ширина полос обусловлена межлигандными водородными связями. Фотометрическое определение тантала в присутствии ниобия оказалось, однако, возможным, так как ниобий при pH < 4 полностью маскируется оксалат-ионами с образованием бесцветного комплекса $NbOox_2^-$. Вводимая для маскирования ниобия (V) щавелевая кислота может давать с танталом в присутствии пирокатехина разнолигандные комплексы, состав которых зависит от концентрации лигандов TaoxHoxR, $TaoxHoxR_2^{2-}$ ($\lambda_{макс}$ = 400 нм) и $TaOoxR^-$ ($\lambda_{макс}$ = 320 нм) [86]. Первые два применяются для фотометрического определения тантала. Исходным раствором здесь служит танталат калия в гидроксиде калия. Все опыты проводились при pH 2,5 ± 0,1. Эта кислотность оказалась оптимальной для формирования всех описанных в разделе комплексов.

Изучено влияние порядка сливания компонентов на кинетику образования комплексов. Установлено, что реакции тантала со щавелевой кислотой, пирокатехином или их смесью протекают быстро (в течение нескольких минут), за исключением тех случаев, когда щавелевая кислота вводится в раствор последней или когда исходный раствор тантала находится в виде хлоридного комплекса. Все разнолигандные комплексы тантала, в состав которых входит ЭДТА, при комнатной температуре образуются медленно (рис. 4.5). Реакция заканчивается только через 20—25 ч. Время можно сократить до 15—20 мин при нагревании растворов до 80—90 °С. Малая скорость присоединения ЭДТА к пирокатехинсодержащим комплексам обусловлена, по-видимому, стерическими препятствиями, создаваемыми пирокатехинат-ионами, которые присоединяются к атому тантала (V) быстрее, чем ЭДТА. Такой вывод напрашивается в связи с тем, что константы скорости бимолекулярных реакций обмена молекул воды на ЭДТА для центральных атомов с электронным строением d^0, к которым относятся также Nb (V) и Ta (V), порядка 10^9 л/(моль · с), т. е. протекают очень быстро. Когда тантал находится в растворе в виде оксалатного комплекса $TaOox_2^-$, оксалатно-пирокатехинатные комплексы получаются в течение 1 мин даже при комнатной температуре. Если в растворе образуются малорастворимые соединения тантала (пирокатехинат $Ta(OH)_3R$, гидроксид $Ta(OH)_5$ или монооксалат $Taox(OH)_3$ при $[H_2ox] < 0,05$ моль/л), то скорость формирования комплексов понижается еще больше. Характер подобного замедления зависит от времени нахождения тантала в виде малорастворимого соединения.

Исследовано влияние концентрации пирокатехина и ЭДТА на кинетику образования ЭДТА-пирокатехинатного и ЭДТА-оксалатно-пирокатехинатных комплексов. Установлено, что скорость образования

обоих комплексов зависит от концентрации как ЭДТА, так и пирокатехина. Электронные спектры комплесов (рис. 4.6) свидетельствуют о том, что при добавлении небольших концентраций (0,01—0,05 моль/л) биоксалата аммония к ЭДТА-пирокатехинатному комплексу тантала происходит гипсохромное смещение спектральной полосы от 375 до 362 нм (ср. кривые *2*, *6* и *5*). Поскольку оксалатно-пирокатехинатные комплексы тантала имеют иные полосы светопоглощения (кривые *3* и *4*, в зависимости от концентрации биоксалата аммония), можно прийти к выводу, что кривые *5* и *6* относятся к комплексам, содержащим в своем составе все три лиганда — анионы ЭДТА, пирокатехина и щавелевой кислоты.

Следует остановиться на кислотно-основной форме лигандов, входящих в состав РЛК. Согласно данным ЭПР [209, 210], анионы

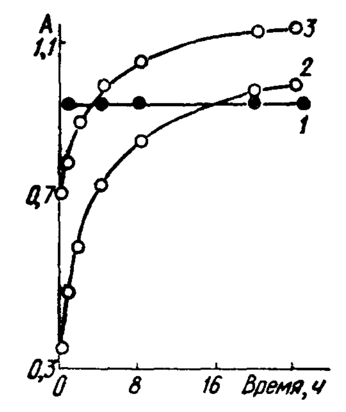


Рис. 4.5. Кинетика образования оксалатно-пирокатехинатного (*1*), ЭДТА-пирокатехинатного (*2*) и ЭДТА-пирокатехинатно-оксалатного (*3*) комплексов тантала ($C_{Ta} = 2,0 \times 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см, $T = 295$ К)

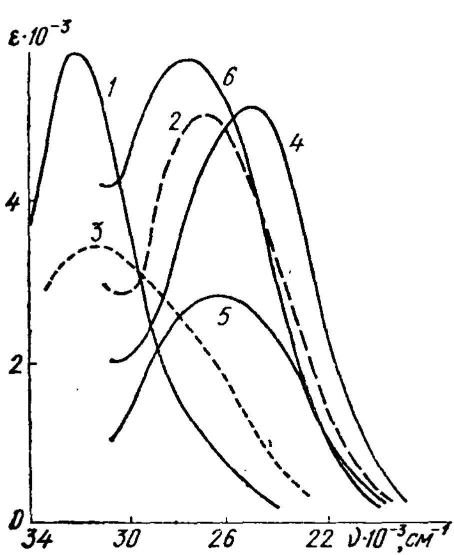


Рис. 4.6. Спектры поглощения пирокатехинатного $Ta(OH)_3R$ (*1*), ЭДТА-пирокатехинатного $TaHYR$ (*2*), оксалатно-пирокатехинатных $TaoxR_2^-$ (*3*) и $TaoxHoxR_2^{2-}$ (*4*), а также ЭДТА-пирокатехинатно-оксалатных $TaoxH_2YR^-$ (*5*) и $TaoxH_2YR_2^{3-}$ (*6*) комплексов тантала

пирокатехина в водной среде при pH > 1 присоединяются к центральному атому как бидентатные двухзарядные лиганды R^{2-}. В более кислой среде возможно присоединение протонированных форм HR^-. Большие полуширины электронных спектров всех ЭДТА-содержащих РЛК указывают на наличие в них межлигандных водородных связей, протон для которых предоставляет протонированная по азоту форма ЭДТА. Протонирование комплексонатов присуще для многих ионов металлов в кислой среде [36]. Превращение наполовину комплекса $TaO(OH)R$ ($\lambda_{макс} = 310$ нм) в оксалатно-пирокатехинатный $TaOoxR^-$ ($\lambda_{макс} = 320$ нм) достигается при $[NH_4Hox] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в то время как присоединение второго аниона щавелевой кислоты с образованием комплексов $TaoxHoxR$ и $TaoxHoxR_2^{2-}$ ($\lambda_{макс} = 400$ нм) происходит

при $[NH_4Hox] = 0,014$ моль/л [86]. Поэтому можно предположить, что в первом случае анион щавелевой кислоты входит в состав комплексов в виде ox^{2-} (проявление хелатного эффекта), а во втором — в виде Hox^-. Такое предположение подтверждается спектрохимическими свойствами комплексов $TaOoxR^-$, $TaoxHoxR$ и $TaoxHoxR_2^{2-}$. Замена кислорода или OH-групп в комплексе TaO (OH) R на ox^{2-} мало влияет на положение полосы поглощения комплексов (кривые *1* и *3*). Однако присоединение второго аниона щавелевой кислоты к пирокатехинатному комплексу тантала сопровождается значительным батохромным эффектом, обусловленным вовлечением пирокатехинат-ионов в водородно-связанные ассоциаты, при формировании которых повышается электронный заряд на лигандах по сравнению с лигандами, между которыми H-связи отсутствуют [177].

Гипсохромное смещение полосы электронного спектра ЭДТА-пирокатехинатного комплекса тантала при добавлении биоксалата аммония, а также малая концентрация (0,02—0,03 моль/л) последнего, достаточная для такого смещения, свидетельствует о том, что в состав четверного комплекса анион щавелевой кислоты входит в виде ox^{2-}, а не Hox^-. Дальнейшее повышение концентрации NH_4Hox приводит к вытеснению ЭДТА из координационной сферы четверных комплексов с получением TaoxHoxR и $TaoxHoxR_2^{2-}$ (в зависимости от концентрации пирокатехина) с $\lambda_{макс} = 400$ нм:

$$TaH_2YoxR^- + Hox^- \rightleftarrows TaoxHoxR + H_2Y^{2-},$$

$$TaH_2YoxR_2^{3-} + Hox^- \rightleftarrows TaoxHoxR_2^{2-} + H_2Y^{2-}.$$

Концентрация NH_4Hox влияет на образование сначала четверного комплекса, а затем комплекса $TaoxHoxR_2^{2-}$ (рис. 4.7, кривая *2*). Интересно отметить, что изучение влияния концентрации NH_4Hox при переводе пирокатехината тантала в оксалатно-пирокатехинатный комплекс (кривая *1*) указывает на присоединение только одного (фактически второго) аниона щавелевой кислоты. Этот результат интересен с точки зрения оценки достоверности методов определения состава разнолигандных комплексов.

Исследование влияния концентрации пирокатехина на формирование четверных комплексов $TaoxH_2YR^-$ и $TaoxH_2YR_2^{3-}$ (рис. 4.8, кривая *2*) дало не совсем обычные результаты. Известно [207], что в системе тантал (V) — ЭДТА — пирокатехин получается только один комплекс, в котором $Ta : HY^{3-} : R^{2-} = 1 : 1 : 1$ (кривая *1*). Однако если кроме ЭДТА ввести в комплекс и оксалат-ион, то к ним удается присоединить два аниона пирокатехина (верхняя часть кривой *2* на рис. 4.8). Оба пирокатехинат-иона в таком комплексе присоединяются прочнее (при меньших концентрациях пирокатехина), чем при образовании комплекса $TaoxHoxR_2^{2-}$ (табл. 4.9, рис. 4.8), что возможно, по-видимому, только в условиях, когда термодинамическая устойчивость комплекса во многом определяется межлигандными связями. О наличии последних в большинстве изучаемых разнолигандных комплексов можно судить по уширению спектральных полос по сравнению

Таблица 4.9. **Константы равновесий некоторых разнолигандных комплексов тантала (V) при pH 2,5 ± 0,1**

Комплекс	Выражение константы	Величина константы	Литература
TaYHR	$[TaYHR]/[TaOYH][H_2R]$	$43{,}5 \pm 1{,}5$	[207]
	$[TaYHR][OH^-]^2/[TaO(OH)R][H_2Y^{2-}]$	$(5{,}9 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-19}$	[207]
TaoxHoxR	$[TaoxHoxR][OH^-]/[TaO(ox)_2^-][H_2R]$	$(1{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-11}$	[86]
	$[TaoxHoxR][OH^-]^2/[TaOoxR^-][Hox^-]$	$(7{,}1 \pm 2) \cdot 10^{-23}$	[86]
$TaoxHoxR_2^{2-}$	$[TaoxHoxR_2^{2-}][H^+]^2/[TaoxHoxR][H_2R]$	$(6{,}6 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-6}$	[86]
$TaOoxR^-$	$[TaOoxR^-]/[TaO(OH)R][Hox^-]$	$5 \cdot 10^3$	—
$TaYH_2oxR^-$	$[TaYH_2oxR^-][H^+]/[TaYHox][H_2R]$	$(4{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}$	—
	$[TaYH_2oxR^-]/[TaYHR][Hox^-]$	$(1{,}2 \pm 0{,}1) \cdot 10^2$	—
	$[TaYH_2oxR^-][OH^-]^2/[TaOoxR^-][H_2Y^{2-}]$	$(3{,}3 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-20}$	—
$TaYH_2oxR_2^{3-}$	$[TaYH_2oxR_2^{3-}][H^+]^2/[TaYH_2Rox^-][H_2R]$	$(9{,}7 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-6}$	—
	$[TaYH_2oxR_2^{3-}]/[TaoxR_2^-][H_2Y^{2-}]$	$(2{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^3$	—
TaOYH	$[TaOYH]/[TaO(OH)_3][H_2Y^{2-}][H^+]^3$	$1{,}0 \cdot 10^8$	[177]

с шириной полосы пирокатехината тантала. В случае комплекса $TaOoxR^{-}$ (см. рис. 4.6, кривая 2) уширение обусловлено, судя по несимметричности полосы, сосуществованием нескольких форм, в частности $TaoxR_2$, поглощающих свет в широкой области спектра.

Существует принципиальная возможность присоединения повышенного числа хромофорных лигандов к центральному атому путем увеличения числа «вспомогательных» лигандов (см. рис. 4.8). К последним можно отнести анионы ЭДТА и щавелевой кислоты. Такую возможность целесообразно использовать для поисков новых окрашенных комплексов, которые имели бы более высокие молярные коэффициенты светопоглощения.

На рис. 4.9 показано, как влияет концентрация ЭДТА на образование ЭДТА-пирокатехинатного (кривая 3) и ЭДТА-пирокатехинатно-оксалатных комплексов (кривые 1, 2) в условиях равновесия. По данным рис. 4.7—4.9 рассчитаны константы равновесий (см. табл. 4.9), в

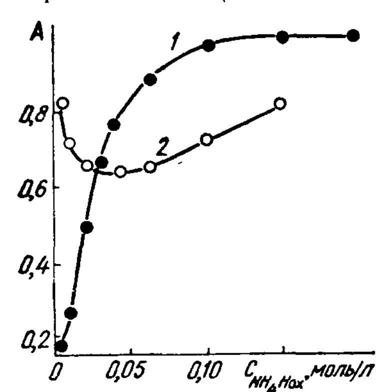


Рис. 4.7. Влияние $[NH_4Hox]$ на оптическую плотность пирокатехинатного (1) и ЭДТА-пирокатехинатного (2) комплексов тантала

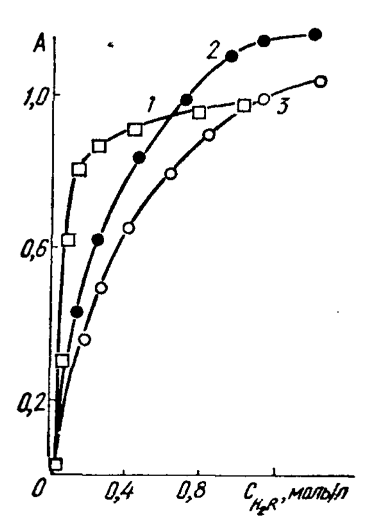


Рис. 4.8. Влияние $[H_2R]$ на оптическую плотность ЭДТА-пирокатехинатного (1), оксалатно-пирокатехинатного (3) и ЭДТА-пирокатехинатно-оксалатного (2) комплексов тантала

результате чего выявлено [...]станта присоединения ЭДТА к танталу падает в ряду [...] $> TaoxH_2YR^{-} > TaoxH_2YR_2^{3-} >$ $> TaOYH$. Малая устойчи[...] [...]омплекса TaOYH по сравнению с остальными ЭДТА-содержащими комплексами свидетельствует о значительном вкладе водородных связей $YH...R^{2-}$ в устойчивость разнолигандных комплексов. Обращает на себя внимание резкое уменьшение прочности связи Та — ЭДТА при замещении двух функциональных групп ЭДТА ($—CH_2COO$) на анион ox^{2-}, что указывает на большую величину энтропийной составляющей в энергии этой связи.

На основании констант, приведенных в табл. 4.9, видно, что комплекс TaHYR не должен превращаться в другие комплексы в присутствии оксалат-ионов. Такое превращение на самом деле имеет место.

Следовательно, пять связей Та—ЭДТА прочнее двух связей Та—ox^{2-}, но последние прочнее фрагмента двух связей Та—ЭДТА в комплексе TaHYR.

После замены двух функциональных групп ЭДТА на оксалат-ион и образования четверных комплексов прочность связи Та—ЭДТА настолько понижается, что анион комплексона может быть легко атакован вторым анионом щавелевой кислоты и удален из координационной сферы комплекса, т. е. образование четверного комплекса служит своего рода туннельным эффектом, делающим возможной замену одного полидентатного прочносвязанного лиганда на два менее прочносвязанные.

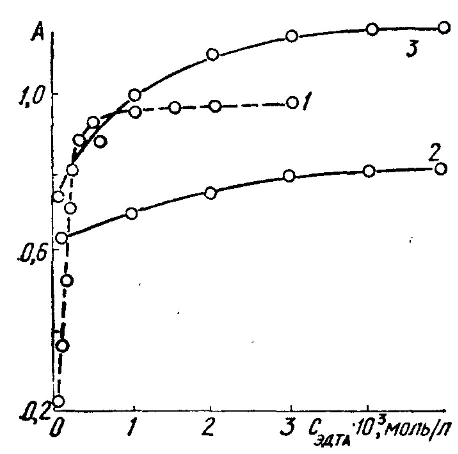


Рис. 4.9. Зависимости оптической плотности ЭДТА-пирокатехинатного (1) и ЭДТА-пирокатехинатно-оксалатных комплексов $TaoxH_2YR^-$ (2) и $TaoxH_2YR_2^{3+}$ (3) от концентрации ЭДТА при $C_{Ta} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$, $[H_2R] = 0{,}4$ (1 и 2) и 1,0 моль/л (3)

Бóльшая устойчивость четверных комплексов по сравнению с соответствующими оксалатно-пирокатехинатными делает их более предпочтительными в фотометрическом анализе, так как оптическая плотность при их образовании меньше зависит от концентрации пирокатехина. Существенный их недостаток заключается в малой скорости формирования при комнатной температуре.

Итак, одной из причин образования четверных комплексов является замещение части функциональных групп полидентатного лиганда на лиганд меньшей дентатности. Тройной лиганд-эффект в данном случае может не наблюдаться, так как не все лиганды принимают участие в образовании межлигандных связей. Кроме того, прочность связи центрального атома с полидентатным лигандом уменьшается после замены части функциональных групп последнего на лиганд меньшей дентатности.

4.9. Температурные зависимости двойных и тройных лиганд-лигандных ассоциатов и соответствующих разнолигандных комплексов

Знание температурных зависимостей двойных и тройных лиганд-лигандных ассоциатов и соответствующих РЛК очень важно по многим причинам. Различие в температурных коэффициентах k_t двойного и тройного ассоциатов или соответствующих тройных и четверных металлокомплексов позволяет установить их состав. Величина k_t определяется как отношение $\Delta C/\Delta t$. Ее целесообразно привлекать при решении вопроса практического использования тех или иных ассоциатов или комплексов. Кроме того, зная значения k_t, можно рассчитать термодинамические параметры ассоциатов и комплексов, что необходимо для полной характеристики комплексообразования. При донорно-

акцепторном взаимодействии (в том числе при образовании водородной связи) энергия комплекса в основном состоянии равна изменению энтальпии ΔH образования комплекса из компонентов [128].

Прямые калориметрические измерения в подобных системах усложнены относительно малой прочностью донорно-акцепторных связей, вследствие чего часто только малая доля компонентов находится в виде соединений. Следовательно, при расчете энтальпий в таких системах более правильно соотносить тепловые эффекты реакций с концентрацией межлигандных ассоциатов и разнолигандных комплексов. Ве-

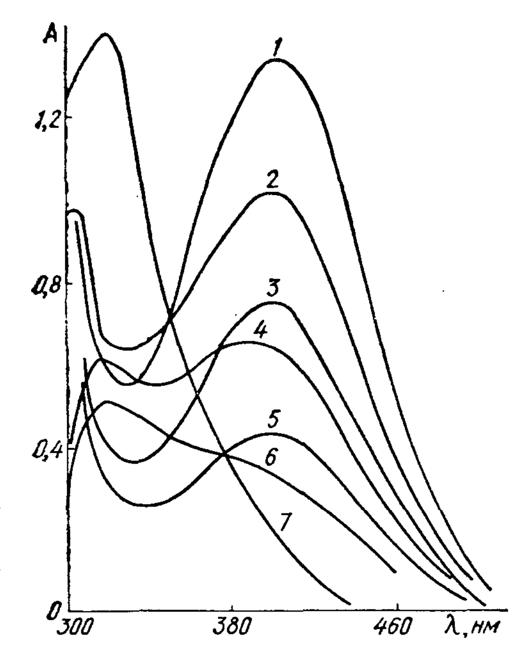


Рис. 4.10. Электронные спектры оксалатно-пирокатехинатного комплекса тантала, снятые при 19 (*1*, *2*, *7*), 50 (*3*, *4*) и 80 °C (*5*, *6*), а также при $[NH_4Hox] = 0,3$ (*1*, *2*, *5*) и 0,05 моль/л (*2*, *4*, *6*) (pH 2,5; $C_{Ta} = 8 \cdot 10^{-4}$, $[H_2R] = 0,5$ моль/л)

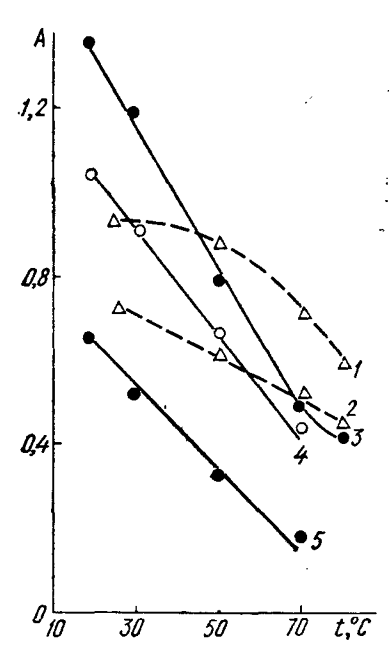


Рис. 4.11. Влияние температуры на оптическую плотность ЭДТА-пирокатехинатного (*1*, *2*) и оксалатно-пирокатехинатного (*3*, *4*) комплексов тантала pH 2,5, а также смеси 0,3 М H_2R и H_2ox (*5*) при $C_{Ta} = 6 \cdot 10^{-4}$ (*1*, *2*) и 8×10^{-4} моль/л (*3*, *4*), $[H_2R] = 0,1$ (*1*, *2*) и 0,5 моль/л (*3*, *4*), $\lambda = 385$ (*1*, *2*) 400 (*3*, *4*) и 325 нм (*5*); растворы сравнения H_2R

личины ΔH двойных и тройных ассоциатов и соответствующих РЛК можно найти из температурных зависимостей спектров поглощения (рис. 4.10).

Спектрофотометрические измерения проведены на приборе СФ-4. Цилиндрические кюветы с толщиной слоя 5 мм помещались в нагревательные латунные держатели. Их подогревали с помощью нихромовой спирали сопротивлением 200 Ом, намотанной на слюдяную пластинку. Термостатирование кювет осуществлялось электронным терморегулятором с точностью до 1°. Значение pH растворов при комнатной температуре было постоянным (2.50).

Установлено, что с повышением температуры разнолигандный комплекс разлагается (см. рис. 4.10). Природа продуктов разложения

зависит от концентрации биоксалат-ионов. При малой их концентрации (0,05 моль/л) продукты разложения состоят из оксалатно-пирокатехинатных комплексов $TaoxR_2^-$ и TaOoxR с $\lambda_{макс}$ ~ 320 нм, не содержащих межлигандную Н-связь. Небольшая часть тантала (20—40 %) при 50—80 °С находится в виде растворимого комплекса $TaOox_2^-$, поглощающего свет при $\lambda < 300$ нм.

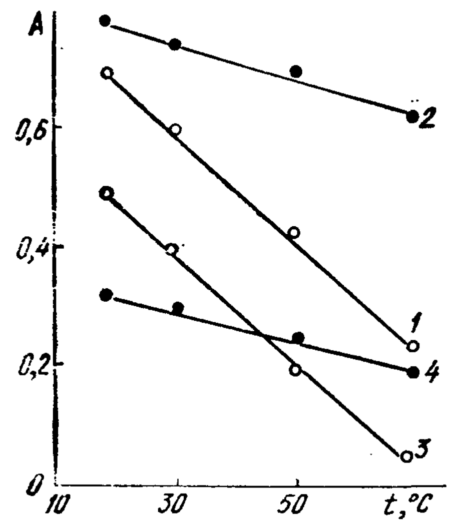


Рис. 4.12. Влияние температуры на оптическую плотность оксалатно-пирогаллолатного (1) и оксалатно-пирогаллолатно-сульфатного (2) ассоциатов, а также оксалатно-пирогаллолатного (3) и оксалатно-пирогаллолатно-сульфатного (4) комплексов тантала при $C_{Ta} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л (3, 4), $[H_2pg] = 0,5$, $[H_2ox] = 0,3$ моль/л; $[NH_4HSO_4] = 2,5$ моль/л (1, 3), $\lambda = 325$ (1, 2) и 400 (3, 4) нм

При увеличении концентрации биоксалата аммония до 0,3 моль/л концентрация комплексов TaoxHoxR и $TaoxHoxR_2^{2-}$ при комнатной температуре увеличивается за счет вхождения лиганда Hox^- в координационную сферу комплекса. При нагревании растворов этих комплексов межлигандная водородная связь разрывается, что видно по снижению полосы при 400 нм. Однако в отличие от растворов с малой концентрацией биоксалат-ионов (0,05 моль/л) в данном случае образуются комплексы тантала, в которые не входят анионы пирокатехина. Судя по поглощению растворов при длинах волн, меньших 300 нм, здесь основным продуктом разложения является оксалатный комплекс $TaOox_2^-$. Замена пирокатехина на пирогаллол дала аналогичные результаты. При увеличении концентрации многоатомного фенола частично образуются комплексы типа $TaoxR_2^-$ и $Taox_2R^-$, в которых межлигандная Н-связь отсутствует.

Таким образом, нагревание растворов, содержащих окрашенные оксалатно-пирогаллолатные и оксалатно-пирокатехинатные комплексы типа TaoxHoxR, $TaoxHoxR_2^{2-}$, TaoxHox (pg) и $TaoxHox (pg)_2^{2-}$ сопровождается разрывом межлигандных связей —COOH... O(Ta)(C) и образованием комплексов $TaOxR^-$, $TaOox (pg)^-$, $TaoxR_2^-$ и $Taox (pg)_2^-$ (при малых концентрациях биоксалат-ионов) или $TaOox_2^-$ (при больших концентрациях биоксалат-ионов).

При замене тантала (V) на титан (IV) нагревание также сопровождается разрывом межлигандной водородной связи с получением пирокатехинатных и пирогаллолатных комплексов, в состав которых не входят биоксалат-ионы. Кроме того, частично образуются оксалатные комплексы $Ti (OH)_2ox$ и $TiOox_2^{2-}$.

Интересно сопоставить температурные зависимости разнолигандных комплексов с лигандами различной дентатности, например окса-

латно-пирокатехинатного ($\lambda_{макс}$ = 400 нм) и ЭДТА-пирокатехинатного ($\lambda_{макс}$ = 385 нм) комплексов тантала (рис. 4.11). Меньший наклон кривых *1* и *2* для ЭДТА — пирокатехинатного комплекса тантала (аналогичные результаты получены для комплекса ниобия с $\lambda_{макс}$ = 480 нм) по сравнению с кривыми *3* и *4* для оксалатно-пирокатехинатного можно объяснить энтропийными факторами. Обращает на себя внимание близость величин щавелевокисло-пирокатехинатного ассоциата (кривая *5*) и соответствующего комплекса тантала (V) (кривые *3*, *4*).

Температурные зависимости для оксалатно-пирогаллолатного и оксалатно-пирогаллолатно-сульфатного ассоциатов и соответствующих комплексов тантала (V) (рис. 4.12), показывают, что температурные коэффициенты приведенных ассоциатов отличаются примерно в пять раз (см. прямые *1* и *2*). Аналогично соотношение температурных коэффициентов оксалатно-пирогаллолатного и оксалатно-пирогаллолатно-сульфатного комплексов тантала (V) (кривые *4* и *3*). Замена пирогаллола на пирокатехин или тантала (V) на титан (IV) почти не меняет общей картины. Следовательно, такие закономерности обусловлены увеличением числа связей в тройном межлигандном ассоциате так, что все три лиганда связаны друг с другом, в результате чего разрыв какой-нибудь одной межлигандной связи не всегда ведет к распаду лигандного «блока». Данный вывод согласуется с бóльшей термодинамической устойчивостью четверных комплексов по сравнению с тройными (см. разделы 4.5, 4.6). По-видимому, по этой же причине меньше значения k_t у четверных ассоциатов типа (ТОА) · Н · В · $C_6H_6O_n$, чем у ассоциатов типа (ТОА) · $C_6H_6O_n$, где n = 1—3 (см. гл. 3).

По данным рис. 4.12 рассчитаны изменения энтальпии реакций образования соединений $HoxH_2pg^-$, $HoxH_2pgHSO_4^{2-}$, TaoxHoxpg и $TaSO_4Hoxpg$:

$$\Delta H = 1{,}912 \cdot 10^2 \frac{T_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{A_2}{A_1}$$

(A_2 и A_1 — оптические плотности при температурах T_2 и T_1) и получены следующие величины (кДж/моль): 11,3 ± 0,5; 2,0 ± 0,1; 16,0 ± ± 1,2 и 4,9 ± 0,2. Подобный метод расчета справедлив только для малопрочных комплексов.

На основании приведенных результатов можно сделать следующие выводы. Все исследованные реакции образования содержащих Н-связи лиганд-лигандных ассоциатов и соответствующих им РЛК экзотермичны. Малые абсолютные значения ΔH указывают на то, что изменение свободной энергии при формировании межлигандных связей обусловлено изменением энтропии ΔS.

ГЛАВА 5

РОЛЬ ПРИРОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА И СТЕПЕНИ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ В ОБРАЗОВАНИИ РЛК

Выяснение роли природы центрального атома и степени его окисления в образовании РЛК важно для аргументированного предвидения образования РЛК в той или иной многокомпонентной системе.

5.1. Влияние электронной структуры центрального атома на способность образования РЛК с межлигандной связью

Образование ассоциатов типа А—Н...В сопровождается повышением электронной плотности как на электроотрицательных атомах A^{m-} и B^{n-}, так и на лигандах, которым атомы А и В принадлежат (см. раздел 2.9). Ионы металлов в зависимости от электронной структуры поразному реагируют на изменение электронной структуры лигандов. Наибольшее повышение устойчивости комплексов при увеличении удельного заряда на лигандах наблюдается для ионов металлов, обладающих электронной конфигурацией атомов инертного газа (d^0). Для этой группы ионов металлов, отнесенных Пирсоном к «жестким кислотам», характерны ион-ионное и ион-дипольное взаимодействия (табл. 5.1). Однако они не в одинаковой степени способны к образованию комплексов, содержащих межлигандную Н-связь. Например, наличие в группировках MoO_2^{2+}, WO_2^{2+} и UO_2^{2+} обычно не удаляемых при комплексообразовании ионов кислорода препятствует закреплению составного, содержащего Н-связь лиганда, в результате чего РЛК этих элементов менее устойчивы, чем ионов титана (IV), ниобия (V) и тантала (V).

Можно указать и на другие факторы, влияющие на способность катионов с электронной конфигурацией d^0 образовывать РЛК. Например, способность иона металла этой группы давать катионные комплексы с одним из лигандов повышает устойчивость РЛК [86].

Следует обратить внимание на то, что образование РЛК внешне может не обнаруживаться. Так, ионы циркония (IV) и гафния (IV) дают оксалатно-пирокатехинатные комплексы, однако полосы их поглощения находятся в ультрафиолетовой области спектра. Поэтому

данные элементы не влияют на фотометрическое определение титана и тантала в виде оксалатно-пирокатехинатных комплексов.

Данные табл. 5.1 важны для бионеорганической химии. Для большей части биологически активных центральных атомов характерно образование разнолигандных комплексов, устойчивость которых в большинстве случаев, по-видимому, обусловлена межлигандными Н-связями [211].

К группе ионов металлов, которые обычно не дают РЛК с межлигандной Н-связью, относятся ионы металлов, имеющие электронную конфигурацию d^{10} (Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+} Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}) и конфигурацию d^{10+2} (In^{+} Tl^{+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}), а

Таблица 5.1. **Способность ионов металлов образовывать РЛК с межлигандной Н-связью**

Ионы, дающие РЛК с межлигандной Н-связью («жесткие кислоты»)	Ионы, не дающие РЛК с межлигандной Н-связью	Ионы, занимающие промежуточное положение
V (V), Nb (V), Ta (V), Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV), Th (IV), La (III) —Lu (III), B (III), Al (III), Sc (III), Y (III), Be (II), Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Mo (VI), W (VI), U (VI),	Cu (I), Ag (I), Au (I), In (I), Tl (I), Hg (I), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Ge (II), Sn (II), Pb (II), Ge (III), In (III), Tl (III), As (III), Sb (III), Bi (III), Ti (II), V (II), V (III), Fe (II), V (IV), Nb (IV)	Fe (III), Mn (III), Co (III), Ni (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Mo (V), W (V), As (V), Sb (V), Bi (V), Ce (IV), Sn (IV), Pb (IV) Au (III), Ru (III), Rh (III), Pt (IV), Ti (III), Cr (III),

также некоторые ионы *d*-элементов в низших степенях окисления (Ti^{2+}, V^{2+}, Fe^{2+}, VO^{2+}, NbO^{2+}), взаимодействие которых с лигандами, обладающими высоким ионным потенциалом, приводит к стабилизации высоких степеней окисления центрального атома. Например, ионы V^{2+}, V^{3+} и VO^{2+} с пиридилазорезорцином (ПАР, H_2L) и гидроксиламином дают комплексы $VOL \cdot NH_2OH^{+}$ и $VOL \cdot ONH_2$, в которых степень окисления ванадия равна пяти, а лиганды связаны между собой водородным мостиком.

Третья группа ионов металлов занимает промежуточное положение (см. табл. 5.1). В нее входят несколько подгрупп ионов металлов с электронной конфигурацией d^{1-9}, для которых увеличение заряда лигандов ведет к повышению устойчивости комплексов. Например, комплексы молибдена (V) с тайроном значительно устойчивее, чем с пирокатехином (рис. 5.1), ионы Co^{3+} и Ni^{2+} дают комплексы с диметилглиоксимом с межлигандной Н-связью [39], а ионы Fe^{3+} — комплексонатно-роданидные комплексы [160, 175]. Ионы Ge (IV), Sn (IV), Pb (IV), As (V), Sb (V) и Bi (V) по электронному строению d^{10} должны были бы попасть во вторую колонку, однако значительный ионный потенциал позволяет им образовывать комплексы, в которых связь металл — лиганд в значительной мере ионного характера. Это обусловливает возможность образования ими РЛК, содержащих межлигандную Н-связь. Например, известны оксалатно-пирокатехинатные комплексы германия (IV), которые экстрагируются лучше, чем пирокатехинатные и оксалатные [177].

Распределение ионов металлов по группам (см. табл. 5.1) применимо только к разнолигандным комплексам, содержащим межлигандную Н-связь. Это ограничение следует подчеркнуть, потому что известны и другие факторы, влияющие на устойчивость РЛК (см. гл. 1).

Комплексы с основаниями Шиффа дают ионы всех групп [172, 173]. Мало должна сказываться природа центрального атома и при образовании РЛК, межлигандные взаимодействия в которых происходят в боковой цепи лигандов, существенно не влияющих на электронную плотность донорных атомов. Кроме того, при формировании донорно-акцепторной двухъядерной связи между лигандами прочность связей А—М—В может как повышаться, так и понижаться по сравнению с прочностью связей М—А и М—В в бинарных комплексах [5]. В результате возможно получение РЛК в условиях, при которых устойчивость одного из бинарных комплексов невелика. Кроме того, известно большое количество так называемых статистических комплексов типа MA_aB_b, состав которых зависит от концентрации лигандов и устойчивости комплексов MA_{a+b} и MB_{a+b} [114]. Взаимоотношения между лигандами в статистических комплексах исключительно конкурентного характера. Для РЛК, не содержащих межлигандной Н-связи, роль природы и степени окисления центрального атома такая же или близка, как и в соответствующих бинарных комплексах, для которых роль центрального атома при комплексообразовании хорошо изучена [212].

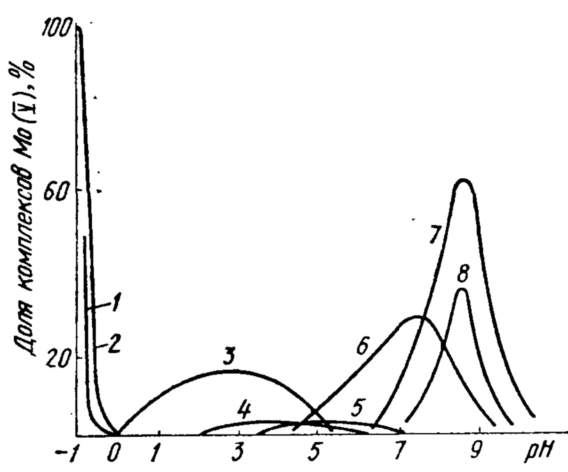


Рис. 5.1. Влияние pH на долю парамагнитных комплексов молибдена (V) с H_2pg, H_2R и Na_2Htir:

1 — $MoO(HSO_4)_4H_2O^-$; *2* — $MoOCl_4H_2O^-$; *3* — $MoO(tir)_2H_2O^{5-}$; *4* — $MoO(pg)_2H_2O^-$; *5* — $MoOR_2H_2O^-$; *6* — $MoO(OH)_2tirH_2O^{3-}$; *7* — $MoO(OH)_2pgH_2O^-$; *8* — $MoO(OH)_2RH_2O^-$

Итак, в основу классификации центральных атомов по их способности образовывать комплексы с межлигандной Н-связью положены их электронное строение и ионный потенциал.

5.2. Зависимость устойчивости РЛК от способности центрального атома образовывать катионные комплексы с одним из лигандов

Фотометрическое определение тантала (V) в присутствии ниобия (V) основано на том, что первый в отличие от второго образует окрашенные оксалатно-пирокатехинатные или оксалатно-пирогаллолатные комплексы в кислой среде. Столь различное поведение данных элементов трудно объяснить, потому что их атомы изоэлектронны; близки по ве

личие и радиусы их ионов (~ 0,066 нм). Нами исследована способность ионов этих элементов образовывать оксалатные катионные комплексы методом электромиграции в приборе, в котором электродные пространства отделены от центральной камеры целлофановыми перегородками. Исходными растворами служили пентахлориды (0,05 моль/л) в концентрированной соляной кислоте.

Показано, что при [HCl] = 0,45 моль/л в отсутствие щавелевой кислоты ниобий (V) и тантал (V) находятся в виде положительно заряженных полимеров (табл. 5.2). Повышение концентрации щавелевой

Таблица 5.2. **Влияние концентрации щавелевой кислоты на электромиграцию ионов ниобия (V) и тантала (V) в среде HCl — H_2ox ($C_{Nb} = C_{Ta} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $I = 100$ мА; $\tau = 60$ мин, $C_{HCl} = 0,45$ моль/л)**

$C_{H_2ox} \cdot 10^3$, моль/л	$C_{Nb} \cdot 10^4$ после электродиализа, моль/л			$C_{Ta} \cdot 10^4$ после электродиализа, моль/л		
	Катодное пространство	Анодное пространство	Контрольный опыт	Катодное пространство	Анодное пространство	Контрольный опыт
0	0,20	0,09	0,11	0,09	0,008	0,009
0,4	0,24	0,25	0,22	0,14	0,05	0,05
0,8	0,36	0,37	0,36	0,18	0,13	0,08
2,0	0,64	0,72	0,65	0,25	0,24	0,11
8,0	—	—	—	0,34	0,38	0,15
16,0	—	—	—	0,23	0,47	0,23

кислоты увеличивает электромиграцию в направлении обоих электродов и приводит к росту C_{Ta} и C_{Nb} в контрольном опыте. Очевидно, это вызвано расщеплением полимерных форм ниобия и тантала щавелевой кислотой.

Установлено, что механизм действия щавелевой кислоты различен для обоих элементов. В растворах ниобия при $C_{H_2ox} > C_{Nb}$ катионные формы практически отсутствуют, а в растворах тантала катионные формы существуют даже в 0,08 *М* растворе щавелевой кислоты, что соответствует двадцатикратному ее избытку по отношению к танталу. Следовательно, щавелевая кислота способствует разрыву связей Ta—O—Ta и вытесняет анионы OH- или атом кислорода из танталил-иона:

$$Ta(OH)_4^+ + H_2ox = Ta(OH)_2ox^+ + 2H_2O.$$

Взаимодействие ниобил-иона со щавелевой кислотой протекает по уравнению

$$Nb(OH)_4^+ + H_2ox = Nb(OH)_4ox^- + 2H^+.$$

Образование ионов $Ta(OH)_2ox^+$ и $Nb(OH)_4ox^-$ подтверждено опытами по растворимости и ионному обмену [213]. Можно рассчитать концентрацию в растворе первого иона из выражения

$$k = [Taox(OH)_3]/[Taox(OH)_2^+][OH^-] = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{13}.$$

Образование катионных оксалатных комплексов тантала, сопровождающееся разрушением полимерных форм, является благоприятным условием появления оксалатсодержащих РЛК.

Положение, в соответствии с которым устойчивые РЛК получают в тех системах, в которых один из лигандов дает катионные комплексы с центральным ионом, подтверждено в работе [214], в которой сопоставлены константы присоединения анионов малоновой, яблочной, *d*-винной, миндальной, гликолевой, салициловой и сульфосалициловой кислот к нитрилотриацетатному или β-оксиэтилиминодиацетатному комплексам галлия GaNta и GaHida. Оказалось, что константы присоединения ко второму комплексу в 5—10 раз больше, чем к первому.

Следовательно, при прочих равных условиях более устойчивые РЛК образуют те ионы металлов, которые дают с одним из лигандов катионные комплексы.

5.3. Разрыхляющее действие оксо-ионов в группировках MoO_2^{2+} при образовании РЛК

Энергия связи между центральным ионом и кислородом в оксосоединениях для некоторых элементов достигает больших величин. Так, энергия диссоциации MoO_3 на MoO_2 и атом кислорода составляет 656 кДж/моль, что значительно выше энергии С—С-связей в органических соединениях. Столь значительная прочность связи приводит к тому, что группировки MoO_2^{2+}, WO_2^{2+} и UO_2^{2+} и некоторые другие участвуют в большинстве реакций комплексообразования без замещения ионов кислорода. Большой объем последних должен сильно экранировать центральный атом.

Рассмотрим в качестве примера экранирующее действие ионов кислорода в группировке MoO_2^{2+} в реакциях присоединения анионов щавелевой кислоты и пирокатехина. Выбор этой системы удачен тем, что анионы данных комплексантов образуют лиганд-лигандную Н-связь в комплексах титана и тантала, в которых вытеснение оксо (или гидроксо)-ионов достигается относительно легко.

Молибден (VI) с пирокатехином дает два типа комплексов, в которых $MoO_2^{2+} : R^{2-} = 1 : 1$ (при pH $< 3{,}5$) и $MoO_2^{2+} : R^{2-} = 1 : 2$ (при pH 3,5—8). Реагирует молибден и с оксалатом. По влиянию концентрации щавелевой кислоты на величину каталитического тока разложения пероксида водорода в присутствии H_2MoO_4 сделан вывод об образовании комплекса MoO_2ox [215].

Изучено комплексообразование в смеси молибден (VI) — пирокатехин — оксалат методами электронной, ЭПР- и ПМР-спектроскопии (рис. 5.2) [158]. Сопоставление попарно кривых *3* и *4*, *5* и *7*, *6* и *8* показывает, что при одном и том же pH добавление оксалат-ионов приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область (с 350 до 410 нм), как и при образовании оксалатно-пирокатехинатных и оксалатно-пирогаллолатных комплексов тантала. Следовательно, при pH 2—4 получается оксалатно-пирокатехинатный комплекс молибдена (VI).

В исследованиях по экстракции пирокатехинатных комплексов молибдена (VI) изменялась оптическая плотность растворов, особенно органической фазы, во времени. Это обусловлено образованием продуктов окисления пирокатехина. Процесс сопровождается восстановлением молибдена до пятивалентного состояния. В спектрах ЭПР растворов органической фазы видны линии, характерные для комплексов MoO^{3+}. Следует отметить, что молибден (VI), связанный в оксалатно-пирокатехинатный комплекс, не восстанавливается. Влияние кон-

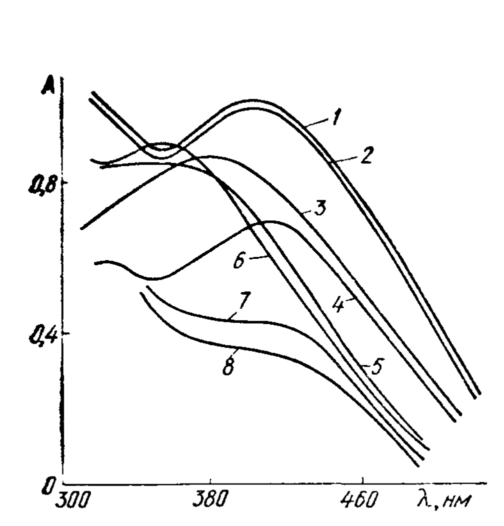


Рис. 5.2. Спектры поглощения пирокатехинатных и оксалатно-пирокатехинатного комплексов молибдена (VI) в зависимости от pH растворов ($C_{Mo(VI)} = 2 \cdot 10^{-4}$, $[H_2R] = 0,4$ моль/л; растворы для кривых 2, 4 и 7, 8 содержали также 0,15 моль/л H_2ox):

1, 2 — pH 6,4; *3, 4* — 3,8; *5, 7* — 3,3; *6, 8* — 2,7

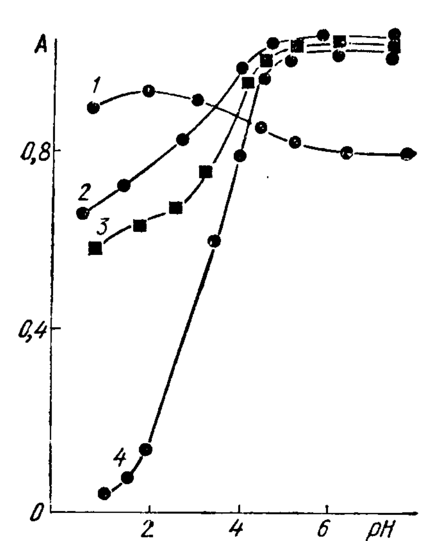


Рис. 5.3. Влияние pH на образование пирокатехинатных (*1, 2*) и оксалатно-пирокатехинатного (*3, 4*) комплексов молибдена (VI); кривые сняты при 340 (*1*) и 410 нм (*2—4*) ($C_{Mo} = 2 \cdot 10^{-4}$, $[H_2R] = 0,4$ моль/л; растворы для кривых 3 и 4 содержали также 0,02 и 0,15 моль/л H_2ox соответственно).

центрации пирокатехина на образование разнолигандного комплекса в присутствии избытка оксалата свидетельствует о том, что $MoO_2^{2+} : R^{2-} = 1$. Опытами по электромиграции установлено, что разнолигандный комплекс является анионным: MoO_2oxR^{2-}.

При формировании оксалатно-пирокатехинатных комплексов тантала и титана возможна полная замена ионов O^{2-} или OH^- на анионы ox^{2-} и R^{2-}. В комплексах молибдена (VI) атом кислорода в группировке MoO_2^{2+} не замещается. Спектрофотометрические измерения позволили рассчитать общую константу устойчивости РЛК:

$$\beta = a_{MoO_2oxR^{2-}} / a_{MoO_2^{2+}} a_{ox^{2-}} a_{R^{2-}} = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{24}.$$

Равновесные концентрации компонентов РЛК вычислены с помощью констант диссоциации H_2MoO_4, H_2ox и H_2R. Спектры ПМР

нелабильных протонов пирокатехинатных комплексов молибдена (VI) почти не меняются при pH 3—4 и добавлении биоксалата аммония. Следовательно, в РЛК отсутствуют прочные межлигандные Н-связи. Такой вывод согласуется с результатами, полученными при изучении влияния кислотности среды на устойчивость пирокатехинатных и оксалатно-пирокатехинатного комплекса (рис. 5.3). При pH $<$ 3 РЛК разрушается с образованием бесцветного оксалата молибденила:

$$MoO_2oxR^{2-} + H_2ox \rightleftarrows MoO_2ox_2^{2-} + H_2R.$$

Рассчитана константа неизвестного ранее комплекса $MoO_2ox_2^{2-}$

$$\beta_{MoO_2ox_2^{2-}} = a_{MoO_2ox_2^{2-}}/a_{MoO_2^{2+}}a^2_{ox^{2-}} = (3{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^8.$$

Таким образом, исследование разнолигандных комплексов позволяет получать ценные сведения о составе и устойчивости бинарных комплексов.

Отсутствие заметных межлигандных связей приводит к тому, что уже при pH $>$ 4 оксалат-ион легко вытесняется из координационной сферы вторым анионом пирокатехина:

$$MoO_2oxR^{2-} + H_2R \rightleftarrows MoO_2R_2^{2-} + ox^{2-} + 2H^+.$$

Для системы молибден (VI) — щавелевая кислота — пирогаллол получены аналогичные результаты с той лишь разницей, что молибден в комплексах MoO_2pg и $MoO_2\,(pg)_2^{2-}$ в большей степени восстанавливается до пятивалентного состояния, чем в пирокатехинатных растворах.

Итак, экранирование центрального атома двумя ионами кислорода мешает лиганд-лигандному взаимодействию. Поэтому каждый из двух лигандов присоединяется самостоятельно по принципу конкуренции. Межлигандная ассоциация в оксалатно-пирокатехинатном и оксалатно-пирогаллолатном комплексах по спектрам ПМР не обнаруживается. Следовательно, в кислой среде (при pH $<$ 2) образуется бесцветный комплекс $MoO_2ox_2^{2-}$, а при pH $>$4 оксалат-ион в окрашенные комплексы не входит.

5.4. Роль электронной структуры центрального атома в образовании РЛК, содержащих фторид-ион

Разнолигандные комплексы, содержащие фторид-ион, интересны потому, что последний образует устойчивые межлигандные Н-связи. Так, при формировании связи (F...H...F) выделяется 168—251 кДж/моль [119]. Устойчивые Н-связи дает фторид-ион и с другими электроотрицательными атомами. Имеются все основания считать, что образование связей $-\overset{+}{O}-H...F-$ способствует экстракции фторидных комплексов тантала [199]. Подобного типа межлигандные Н-связи могут формироваться также между фторид-ионом и кислородсодержащими лигандами, составляющими внутреннюю координационную сферу.

Являясь типичным представителем жесткого основания, фторид-ион дает комплексы в первую очередь с ионами металлов, обладающими электронной конфигурацией атомов инертного газа. Высока также устойчивость фторидных комплексов лантаноидов. Менее устойчивы фторидные комплексы ионов металлов с электронной конфигурацией d^{1-9}. На основании повышения отрицательного заряда на лигандах, объединяемых Н-связью, можно полагать, что наиболее устойчивые РЛК с участием фторид-ионов дают ионы металлов в максимальной степени окисления.

Образованию разнолигандных комплексов тантала (V), ниобия (V) и титана (IV), содержащих фторид-ион и анионы многоатомных фенолов, способствует склонность фторид-иона и многоатомных фенолов давать устойчивые ассоциаты. РЛК, содержащие фторид-ион, имеют свою специфику, заключающуюся в том, что в растворе может сосуществовать несколько разнолигандных комплексов, так как фторид-ион относится к монодентатным лигандам. Вполне возможно, что в образовании разнолигандного или полиядерного комплекса участвует Н-связь $(F...H...F)^-$. По мнению [80], ализаринкомплексон-фторидный комплекс церия, служащий основой фотометрического определения фторид-иона, является не только разнолигандным, но и полиядерным, содержащим цепочку $(F...H...F)^-$.

5.5. Различная способность бинарных и разнолигандных комплексов образовывать гидролитические полимеры

Если центральный атом находится в растворе в виде гидролитического полимера, то комплексообразование может идти по двум различным направлениям: лиганд отрывает для себя центральный атом от гидролитического конгломерата; лиганд присоединяется к последнему. К реакциям первого типа относятся, например, взаимодействия между гидролизными формами хлоридов ниобия (V) и тантала (V) с оксалат-ионами (см. табл. 5.2), к реакциям второго типа — образование комплексов указанных элементов с многоатомными фенолами.

Методом сравнительного диализа исследованы комплексы с пирокатехином, пирогаллолом и тайроном. В качестве эталонов взяты ионы Co^{2+} и SO_4^{2-}, а также многоатомные фенолы. Концентрации эталонов определялись с помощью радиоактивных индикаторов. Показано, что комплексы металлов с многоатомными фенолами очень медленно диффундируют через полупроницаемую перегородку (целлофан). Фактор полимеризации, рассчитанной для комплексов тантала и ниобия, обычно находился в пределах 6—8.

Спектрофотометрическими измерениями в системе ниобий — тайрон установлено, что в кислой среде (1—5 моль/л HCl), если исходный ниобий был в заполимеризованном виде, в тайронатном комплексе ниобия на один тайронат-ион приходится несколько атомов ниобия (рис. 5.4), причем с увеличением концентрации компонентов этот эффект проявляется сильнее. Данное явление аналогично удерживанию в растворе

одним лигандом нескольких атомов тантала или ниобия в условиях гидролиза [216].

Добавление небольших количеств фтористоводородной кислоты к растворам, содержащим полиядерные фенолятные комплексы, сопровождается увеличением коэффициента диффузии до величин, соответствующих мономерному состоянию комплексов, что аналогично превращению полиядерного пирокатехинатного комплекса тантала в мономерный оксалатно-пирокатехинатный. Последнее наблюдалось при добавлении щавелевой кислоты к пирокатехинатному комплексу тантала при pH 1,0. Обобщение приведенных и некоторых литературных сведений [63] позволяет сделать вывод, что во внутренней координационной сфере бинарных комплексов чаще содержатся оксо- или гидроксоионы, наличие которых создает предпосылки к образованию гидролитических полимеров, в отличие от разнолигандных комплексов.

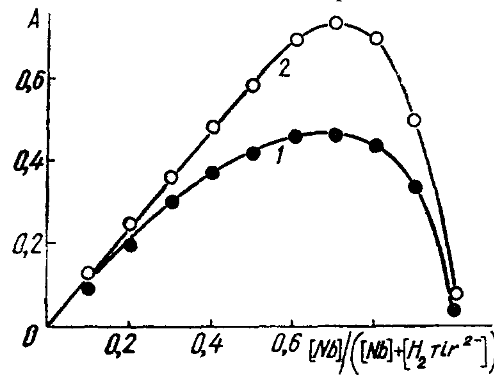


Рис. 5.4. Образование тайронатных комплексов ниобия в 1 М HCl (λ = = 350 нм):

1 — $c_{Nb} + c_{H_2tir^{2-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, l = 10 мм; *2* — $c_{Nb} + c_{H_2tir^{2-}} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; l = 1,07 мм

Формирование РЛК, роль центрального атома в которых играет полиядерный комплекс, можно наблюдать при превращениях пирокатехинатных или пирогаллолатных комплексов ниобия или тантала в ЭДТА-пирокатехинатные (пирогаллолатные) комплексы. При концентрациях ЭДТА, меньших или соизмеримых с концентрацией центрального атома, в растворе имеется непрерывный ряд комплексов, в которых на одну молекулу ЭДТА приходится несколько атомов ниобия или тантала, связанных также с анионами многоатомного фенола. Комплексы эти, однако, менее устойчивы, чем мономерные ЭДТА-пирокатехинатные (пирогаллолатные). При [ЭДТА] $> 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л полиядерные комплексы медленно переходят в мономерные разнолигандные с межлигандной Н-связью, в которых соотношение компонентов Nb (Ta) : R^{2-} : HY^{3-} = 1 : 1 : 1.

Следовательно, при образовании бинарных комплексов высокозарядными ионами металлов в высшей степени окисления могут получаться комплексы с полиядерной группировкой. Вероятность участия ее в формировании РЛК уменьшается в связи с более полным замещением оксо- и гидроксогрупп из внутренней координационной сферы центрального атома.

5.6. Стабилизация определенной степени окисления центрального атома при образовании РЛК

Известно [34], что замещение лигандов в координационной сфере приводит к стабилизации той или иной окисленной формы центрального иона. Обычно низшую степень окисления центрального иона наиболее

эффективно стабилизируют электронейтральные лиганды, дающие связь с металлом через углерод (CO, C_mH_{2m}), фосфор (фосфины) и азот (клешневидные гетероциклические амины), а также анионные лиганды типа CN^-. Галогенид-ионы, особенно фторид-ион, и лиганды, формирующие связь с металлом через атомы кислорода, как правило, стабилизируют высшие степени окисления центрального иона [217—219]. Эту закономерность подтверждают данные Г. М. Ларина [220] по стабилизации никеля (III) при образовании РЛК.

Нами уже описаны примеры стабилизации высших степеней окисления ионов железа и молибдена в случае комплексонатно-роданидных и оксалатно-пирокатехинатных комплексов. При этом лигандами — стабилизаторами высших степеней окисления центрального иона выступали соответственно комплексонат- и оксалат-ионы.

С целью более детального изучения стабилизации полем лигандов той или иной степени окисления иона металла при образовании разнолигандных комплексов нами рассмотрены системы, в которых лиганды обладают окислительно-восстановительными свойствами: гидроксиламин и некоторые производные гидразина. В качестве второго лиганда в окрашенных комплексах взяты пиридилазорезорцин или анионы неорганических кислот. Процессы стабилизации окисленной формы металла при формировании РЛК наиболее целесообразно изучить с участием такого центрального атома, несколько степеней окисления которого вполне стабильны. Этому требованию больше других отвечает ванадий.

С точки зрения дентатности гидроксиламин может выступать как амбидентный лиганд, потому что в щелочной среде можно ожидать образования комплексов, в которых связь между центральным атомом и гидроксиламином осуществляется через атом кислорода. Вероятность формирования таких комплексов особенно велика для систем, ион металла в которых находится в высшей степени окисления. В кислой среде межлигандная водородная связь устанавливается через группу OH. Как было показано на примере роданид-иона, амбидентный лиганд за счет второго функционального атома может давать лиганд-лигандную связь, образование которой ведет к стабилизации разнолигандных комплексов.

Способность гидроксиламина восстанавливать пятивалентный ванадий до четырехвалентного в кислой среде используется во многих аналитических методиках. Иногда гидроксиламин играет роль окислителя. Известны также комплексные соединения гидроксиламина с ураном (VI) и молибденом (VI), т. е. эти центральные атомы гидроксиламином при комплексообразовании не восстанавливаются. Нами методами спектрофотометрии, ИК- и ЭПР-спектроскопии и pH-титрования изучены [218, 219] реакции окисления — восстановления и комплексообразования, протекающие в растворе между гидроксиламином и соединениями ванадия в различных степенях окисления.

По данным электронных и ЭПР-спектров при pH $< 3{,}0$ при малых концентрациях гидроксиламина ($< 0{,}01$ моль/л) ванадий (V) восстанавливается до ванадил-иона VO^{2+}. До такого же состояния идет окисление гидроксиламином, если в исходном ванадии степень окисле-

ния равна двум или трем, т. е. гидроксиламин по отношению к ванадию может быть не только восстановителем, но и окислителем.

При pH 3,5—6,0 и отношении $NH_2OH : V(V) \leqslant 2$ получается соединение зеленого цвета. Его спектр подобен спектру эквимолярной смеси ванадия (IV) и ванадия (V), что свидетельствует о неполном восстановлении ванадия (V) до ванадия (IV). Появление полос переноса заряда между ионами одного и того же металла в разной степени окисления хорошо известно. С увеличением концентрации гидроксиламина до $NH_2OH/V(V) \approx 4$ ванадил-ванадат зеленого цвета переходит в голубой ванадил-ион. Больший избыток гидроксиламина приводит к бесцветному соединению, заметно поглощающему свет при $\lambda < 360$ нм. Оптимальное значение pH существования бесцветного соединения равно 5—6.

Опыты по электромиграции указывают на положительный заряд комплекса. Сигнал в спектре ЭПР в бесцветном комплексе отсутствует. Диамагнетизм комплекса может быть обусловлен только переходом ванадия в пятивалентное состояние, так как образование гидролитических диамагнитных полимеров маловероятно. Бесцветный комплекс получается также из ванадия в степени окисления меньше пяти при достаточно высоких концентрациях гидроксиламина.

С помощью pH-титрования смеси VO^{2+} и NH_2OH установлено [218], что бесцветный комплекс образуется по уравнению

$$2VO^{2+} + 5NH_3OH^+ + 6OH^- = 2VO_2(NH_2OH)_2^+ + NH_4^+ + 5H_2O.$$

Бесцветный комплекс доминирует в растворе при pH 4—9 и $[NH_2OH] < 0,5$ моль/л. При pH 6—8 и концентрации гидроксиламина выше 0,5 моль/л бесцветный комплекс превращается в фиолетовый с $\lambda_{макс} = 560—575$ нм. Его образование сопровождается интенсивным выделением газа. Анализ выделяемых газов проводили на масс-спектрометре МХ-1303. Оказалось, что при pH 8 они состоят из 79 % N_2, 14 % N_2O, 4 % NH_3 и 3 % NO. С повышением pH доля N_2 и NH_3 увеличивается, а количество N_2O и NO уменьшается. Помимо реакции ванадия (V) с гидроксиламином, при которой выделяется азот, протекают реакции диспропорционирования гидроксиламина. Катализатором в последних выступает ванадий, поэтому можно считать, что окисление V^{2+}, V^{3+} до VO^{2+} или восстановление V (V) до VO^{2+} протекает также с участием продуктов диспропорционирования гидроксиламина.

Параметры спектра ЭПР фиолетового комплекса указывают на то, что центральным атомом в нем является ванадий (IV). Из спектров ЭПР замороженных растворов видно, что ванадий (IV) в комплексе находится в поле аксиальной симметрии, некоторое искажение которого наблюдается за счет связи V=O. (полоса в ИК-спектре при 980 $см^{-1}$, относящаяся к валентному колебанию связи V—O). Значительное изменение величины A в спектрах ЭПР при переходе от ванадил-иона $VO(H_2O)_5^{2+}$ к фиолетовому комплексу свидетельствует об иной природе атомов ближайшего окружения иона ванадия в плоскости, перпендикулярной связи V—O, т. е. в окружении иона ванадия (IV) находятся четыре молекулы гидроксиламина и связь их осуществляется через атомы азота. Образование фиолетового комплекса

из бесцветного может быть описано уравнением

$$2VO_2(NH_2OH)_2^+ + 6NH_2OH + 2H^+ = 2VO(NH_2OH)_4^{2+} + N_2\uparrow + 4H_2O.$$

Коэффициенты в нем подтверждены спектрофотометрическими измерениями.

Следовательно, комплексообразование ванадия с гидроксиламином может стабилизировать степень окисления, равную пяти (комплекс $VO_2(NH_2OH)_2^+$) или четырем (комплекс $VO(NH_2OH)_4^{2+}$). Последний, однако, спонтанно разлагается с образованием $VO_2(NH_2OH)_2^+$, который при pH > 9, в свою очередь, распадается с образованием различных ванадатов.

Рассмотрим комплексообразование ванадия в различных степенях окисления с еще одним лигандом — 4-(2-пиридилазо)резорцином, который часто входит в состав разнолигандных комплексов. Ванадий (V) с пиридилазорезорцином (ПАР, H_2L) образует окрашенное соединение VO_2L^-, способное давать окрашенные комплексы с хинином, алкалоидами и пероксидом водорода. Ванадий (IV) легко окисляется, и часто трудно определить, в какой степени окисления он входит в комплекс, поэтому представляло интерес изучить взаимодействие ванадия (IV) и ванадия (V) с ПАР при различной кислотности растворов. Степень окисления ванадия контролировали с помощью электронных и ЭПР-спектров, экстракцией и электромиграцией.

Оказалось, что спектры поглощения комплексов четырех- и пятивалентного ванадия с ПАР различны [217]. При pH < 4,8 с ПАР ванадий (IV) образует катионный комплекс $VOLH^+$ с $\lambda_{макс}$ = 525 нм, а ванадий (V) — не описанный в литературе комплекс VO_2LH. Они различаются тем, что первый дает сигнал в спектре ЭПР, а второй нет. Оба они экстрагируются нитрометаном и кетонами, чем отличаются от комплексов, которые получаются при более высоких pH.

Состав окрашенных комплексов определен методом молярных отношений. Установлено, что во всех окрашенных комплексах V : : ПАР = 1. Из зависимостей спектров поглощения и величины зарядов от кислотности рассчитаны константы протонирования комплексов четырех- и пятивалентного ванадия:

$$K_{VOL} = [VOL][H^+]/[VOLH^+] = (1{,}6 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5},$$

$$K_{VO_2LH} = [VO_2L^-][H^+]/[VO_2LH] = (3{,}2 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}.$$

Эти величины приблизительно на порядок больше, чем соответствующая константа диссоциации свободного реагента H_2L ($2{,}5 \cdot 10^{-6}$), что обусловлено перераспределением заряда в кольце реагента при комплексообразовании.

На стабилизацию той или иной степени окисления влияет pH. Так, независимо от степени окисления исходного ванадия при pH > 6 устойчивым является только комплекс VO_2L^-. В нем степень окисления ванадия равна пяти [217].

Изучена зависимость образования разнолигандных комплексов ванадия, содержащих ПАР и гидроксиламин, от кислотности [219]. Показано, что один из разнолигандных комплексов ($VO_2LH \cdot NH_2OH$)

образуется в более кислой, а второй ($VO_2LONH_2^{2-}$) — в более щелочной области по сравнению с комплексами VO_2LH и VO_2L^- (рис. 5.5). В том и в другом случае повышение устойчивости комплексов можно объяснить только наличием межлигандной связи. Для ее обнаружения изучены спектры ПМР гидроксиламина, пиридилазорезорцина, их смесей и обоих лигандов, соединенных в комплекс с ванадием (V). В качестве растворителей использовались дейтерированная вода и диметилсульфоксид. Установлено, что между ПАР и гидроксиламином как в отсутствие иона металла, так и в комплексах с ванадием (V) образуется межлигандная Н-связь, в чем можно убедиться по диамагнитному сдвигу сигналов протонов групп NH_2 гидроксиламина и пиридилазорезорцина. При этом значительно возрастает дипольный момент последнего, на что указывает общее расширение по полю сигнала ПАР при переходе от чистого реагента к смеси его с гидроксиламином в отсутствие и в присутствии ванадия (V).

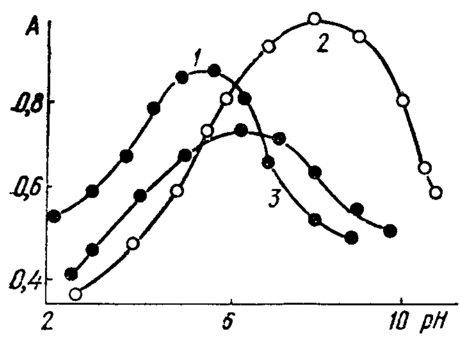


Рис. 5.5. Влияние рН на образование комплексов ванадия с пиридилазорезорцином (H_2L) и гидроксиламином при $C_V = 2 \cdot 10^{-5}$, $C_{H_2L} = 4 \cdot 10^{-4}$, $[NH_2OH] = 0{,}1$ моль/л (*1*, *2*); $\lambda = 540$ (*1*, *3*) и 500 нм (*2*), $l = 1$ см:

1 — $VO_2LNH_2OH^-$; *2* — $VO_2LONH_2^{2-}$; *3* — VO_2L^-

В формировании межлигандных Н-связей могут принимать участие протоны обеих функциональных групп гидроксиламина. Наличие межлигандной Н-связи между ПАР и гидроксиламином давало основание предположить, что ванадий, особенно в высшей степени окисления, должен давать устойчивые разнолигандные комплексы. Такое предположение подтверждено экспериментально.

Во всем интервале рН 1—11 в тройной системе ванадий — ПАР — гидроксиламин получающиеся окрашенные комплексы содержат в своем составе оба лиганда. В зависимости от кислотности в этой системе обнаружены три разнолигандных комплекса. Соотношение компонентов в комплексах определено методом молярных отношений либо по сдвигу соответствующих равновесий. Оказалось [219], что во всех трех комплексах соотношение компонентов V : ПАР : NH_2OH = 1 : 1 : 1. Степень окисления ванадия везде по данным спектров ЭПР равна пяти. Стабилизация гидроксиламином ванадия (V) наблюдалась также в окрашенных разнолигандных комплексах ванадия с *бис*-азопроизводными хромотровой кислоты [221].

Величину заряда комплексов определяли методами электромиграции и поглощения на аноните АВ-17. Выяснилось, что комплекс, образующийся в кислой среде (рН 1,0—3,5, $\lambda_{макс}$ = 430 и 540 нм), не имеет заряда, а комплекс, доминирующий при рН 3,5—6,5 с $\lambda_{макс}$ = 550 нм, является однозарядным анионом. Заряд комплекса, получающегося при более высоких значениях рН ($\lambda_{макс}$ = 500 нм), равен —2.

Рассчитана константа устойчивости комплекса, формирующегося в кислой среде (рН 2,0). Исходные концентрации ПАР и NH_2OH были

постоянны ($4 \cdot 10$[illegible] и 0,1 моль/л соответственно), а концентрация сульфата ванадила менялась. Концентрацию ионов HL^-, присоединяющихся при pH 1,0—3,5, рассчитывали с помощью константы диссоциации ПАР $K_2 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ и константы протонирования, равной $7,93 \times \times 10^{-4}$ [222]. Найдено [219], что константа устойчивости комплекса

$$\beta = [VO_2NH_2OH \cdot HL]/[VO_2NH_2OH^+] [HL^-] = (3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{13}.$$

В условиях избытка гидроксиламина при pH 2,5—3,5 образуется комплекс с $\lambda_{макс}$ = 430 и 540 нм:

$$VO_2(NH_2OH)_2^+ + HL^- \rightleftarrows VO_2(NH_2OH)LH + NH_2OH. \quad (5.1)$$

При pH 3,5—4,5 комплекс $VO_2(NH_2OH)LH$ превращается в комплекс $VO_2LNH_2OH^-$ с $\lambda_{макс}$ = 550 нм путем отщепления протона в положении 4′ в соответствии с константой

$$K = [VO_2NH_2OHL^-] [H^+]/[VO_2LHNH_2OH] = (2,17 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}.$$

Увеличение на два порядка константы диссоциации протона в положении 4′ закомплексованного лиганда по сравнению со свободным реагентом можно объяснить переносом заряда с лиганда на центральный ион, вследствие чего энергия связи L^{2-} — H^+ уменьшается.

При концентрациях гидроксиламина больше 0,5—0,7 моль/л разнолигандные комплексы частично разрушаются:

$$VO_2LNH_2OH^- + NH_2OH \rightleftarrows VO_2(NH_2OH)_2^+ + L^{2-}. \quad (5.2)$$

Как показали расчеты, константа равновесия (5.2)

$$K = [VO_2(NH_2OH)_2^+] [L^{2-}]/[VO_2L \cdot NH_2OH^-] [NH_2OH] = = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}.$$

Указанный комплекс при pH > 6,5 обратимо превращается в комплекс с $\lambda_{макс}$ = 500 нм с зарядом аниона, равным 2—. Так как в отсутствие гидроксиламина при pH 5—7 образуется комплекс VO_2L^-, увеличение анионного заряда в присутствии гидроксиламина можно объяснить появлением комплекса $VO_2LONH_2^{2-}$, координация гидроксиламина в котором осуществляется через атом кислорода.

По данным влияния концентрации гидроксиламина на формирование комплекса с $\lambda_{макс}$ = 500 нм рассчитана полная константа его устойчивости [219]

$$\beta = [VO_2ONH_2L^{2-}]/[VO_2^+] [NH_2O^-] [L^{2-}] = (7,2 \pm 12) \cdot 10^{24}$$

и ступенчатая константа устойчивости разнолигандного комплекса

$$\chi = [VO_2ONH_2L^{2-}]/[VO_2L^-] [ONH_2^-] = (5,5 \pm 2,0) \cdot 10^7.$$

Спектрофотометрические исследования системы ниобий (V) — ПАР — гидроксиламин показали, что при pH 5—7 в ней образуется комплекс $NbO_2LONH_2^{2-}$, аналогичный соответствующему комплексу ванадия. Пиридилазорезорцин-гидроксиламинатные комплексы дают также ионы титана (IV), алюминия (III), но не ионы цинка (II), кадмия (II), кобальта (II), свинца (II). Полученные результаты подтвер-

дили сведения табл. 5.1. Их значение легко понять, принимая во внимание то, что ионы ниобия (V), титана (IV) и алюминия (III) бинарных гидроксиламинатных комплексов практически не образуют, а ионы кадмия (II), цинка (II), свинца (II) и кобальта (II) дают такие комплексы и с ПАР, и с гидроксиламином. Следовательно, электронная структура центрального атома играет важную роль при образовании РЛК, содержащих межлигандную Н-связь.

Для гидроксиламинатно-пиридилазорезорцинатных комплексов ионов металлов с электронной структурой d^0 характерен двойной лиганд-эффект. РЛК получаются при меньших концентрациях обоих лигандов, чем соответствующие бинарные.

Итак, образование РЛК с межлигандными Н-связями, а также если один из лигандов является жестким основанием, сопровождается стабилизацией высшей степени окисления центрального иона. Ионы ванадия (V), ниобия (V), титана (IV), алюминия (III) также дают ПАР-гидроксиламинатные комплексы в отличие от ионов цинка (II), кадмия (II), свинца (II) и кобальта (II), что указывает на решающее значение электронной конфигурации центрального атома при формировании РЛК, содержащих межлигандную Н-связь. Расчеты констант устойчивости подтверждают большой вклад межлигандной Н-связи в стабилизацию РЛК.

ГЛАВА 6

ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В настоящей главе рассмотрены преимущественно те методики, в разработке физико-химических основ которых принимал участие автор монографии. Методы определения концентрации веществ и примесей в них с использованием окрашенных РЛК, как правило, более специфичны, чем те, которые основаны на применении бинарных комплексов. Например, с пирокатехином дают окрашенные комплексы около двадцати ионов металлов в различных, преимущественно высоких степенях окисления, а окрашенные оксалатно-пирокатехинатные комплексы образуют только несколько элементов — титан (IV), тантал (V) и молибден (VI), при $pH < 2$ — только первые два металла. Окрашенный оксалатно-фенолятный комплекс в кислой среде образует только один титан (IV) [171].

Сочетание высокой комплексообразующей способности с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами делает ванадий (V) исключительно подходящим центральным атомом при получении РЛК переноса заряда со многими лигандами, в том числе с участием некоторых гидразидов, в результате чего специфичность определения ванадия (V) оказалась весьма высокой. В кислой среде на протекание этой реакции не влияют другие элементы периодической системы.

6.1. Определение тантала в виде оксалатно-пирокатехинатного комплекса

В качестве реагентов на тантал пирокатехин и пирогаллол предложены давно [60]. Мы исследовали роль второго лиганда (оксалат-иона), концентрационные условия комплексантов и определили оптимальные условия кислотности, необходимые для образования окрашенного разнолигандного комплекса $TaoxHoxR_2^{2-}$ [84, 86]. Пирокатехин и пирогаллол дают аналогичные комплексы, однако пирокатехину следует отдать предпочтение, так как пирогаллол легко окисляется, что сопровождается осмолением. Водные растворы пирокатехина, подкисленные до $pH < 2$, устойчивы, по крайней мере, в течение года. Один из удобных методов очистки пирокатехина описан в работе [223]. Влияние

концентрации пирокатехина и биоксалат-иона на образование оксалатно-пирокатехинатного комплекса тантала показано на рис. 6.1.

Методика определения. От исследуемого раствора отбирают такую аликвотную долю, чтобы концентрация тантала в конечном объеме, равном 10 мл, была $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ — $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0,036—0,900 мг тантала). К отобранному раствору прибавляют 0,8 мл 1,5 моль/л оксалата калия, 5 мл 2,0 *М* раствора пирокатехина и устанавливают pH 1,5—2,5 по индикаторной бумажке. Затем доводят объем раствора в мерном цилиндре до 10 мл, и замеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 400 нм или фотоэлектроколориметре при светофильтре с $\lambda_{эф} = 413$ нм по сравнению с холостым раствором, содержащим 0,12 моль/л щавелевой кислоты и 1,0 моль/л пирокатехина. Концентрацию тантала в растворе находят по градуировочному графику.

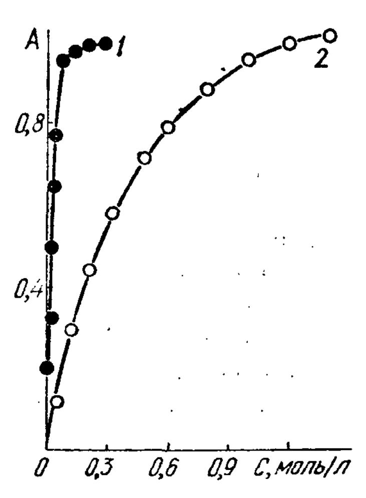


Рис. 6.1. Влияние $[NH_4Hox]$ (*1*) и $[H_2R]$ (*2*) на образование оксалатно-пирокатехинатных комплексов тантала при pH 2,5 ($C_{Ta} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 400$ нм):
1 — $[NH_4Hox] = 0{,}15$; *2* — $[H_2R] = 1$ моль/л

Между пирокатехином и щавелевой кислотой образуется ассоциат, поэтому при фотометрировании растворов необходимо тщательно готовить растворы сравнения. Максимум полосы поглощения ассоциата находится в ультрафиолетовой области спектра (285 нм), однако светопоглощение в области 400 нм еще необходимо учитывать. На величину последнего влияют не только концентрации пирокатехина и щавелевой кислоты, но и посторонних электролитов, причем значительно (см. рис. 4.1). По этой причине, а также из-за возможного образования четверных РЛК необходимо следить, чтобы концентрации посторонних электролитов, которые обычно вводят при растворении или разделении проб, были постоянны.

Если в исследуемом растворе концентрация железа превышает концентрацию тантала более чем в три-четыре раза (молярные отношения), то на него вводят поправку. Отрицательное действие железа вызвано незначительной желтой окраской его оксалатного комплекса ($E_{400} \approx 50$). Определение затрудняют титан, а также фторид, тартрат, цитрат, фосфат и пероксид водорода, обесцвечивающие окрашенный комплекс тантала.

Данные рис. 6.1 интересны не только с точки зрения создания концентрационных условий, которых необходимо придерживаться при определении тантала для максимально полного перевода его в аналитическую форму, но и характеризуют формирование внутренней координационной сферы РЛК. Несмотря на наличие межлигандной Н-связи в комплексах, концентрации лигандов при получении РЛК отличаются на порядок. Следовательно, межлигандные Н-связи в отличие от фенолятно-оксалатного комплекса титана (см. раздел 2.13) должны образовываться непосредственно в координационной сфере комплекса.

Определение тантала в присутствии фторид-ионов и ниобия. Мешающее действие фторидов сказывается в том случае, если их концентрация превышает концентрацию тантала. Если $C_{HF} : C_{Ta} < 10$, то его можно полностью устранить прибавлением 0,2 мл насыщенного (0,7 М) раствора борной кислоты на 10 мл конечного объема. Если $C_{HF} : C_{Ta} > 10$, то фтористоводородную кислоту удаляют упариванием, для чего к фторидному раствору, содержащему 0,04—0,40 мг тантала, прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1 : 1) и упаривают почти досуха. К слегка охлажденному остатку приливают 0,8 мл. 1,5 М раствора оксалата калия и 4 мл воды и нагревают до кипения. Затем прибавляют 5 мл 2 М пирокатехина и продолжают определение. Воспроизводимость

Таблица 6.1. **Результаты фотометрического определения тантала в присутствии ниобия (10 мг) и фторид-ионов ($[H_2ox] = 0,14$, $[H_2R] = 1,0$, $[H_3BO_3] = 0,014$ моль/л; pH 2,5)**

Взято, мг		Найдено, мг	Среднее $\bar{x}$	Среднее отклонение (α)	Стандартное отклонение (S)
Ta	NaF	Ta			
0,090	—	0,085; 0,090; 0,090; 0,085; 0,090	0,088	0,002	0,020
0,180	0,50	0,170; 0,180; 0,190; 0,180; 0,170	0,178	0,002	0,010
0,540	1,00	0,520; 0,530; 0,530; 0,540; 0,550	0,534	0,006	0,034
0,900	5,00	0,880; 0,900; 0,880; 0,880; 0,881	0,884	0,006	0,087

отдельных определений тантала удовлетворительная (табл. 6.1). Даже большой избыток ниобия не влияет на определение тантала.

Определение тантала в жаропрочных сталях. Тантал в жаропрочных сплавах определяют экстракционно-фотометрическим методом [1, 33]. К недостаткам его относятся плохая воспроизводимость результатов и необходимость работы с бензолом. При массовых анализах возникают трудности с обеспечением безопасных условий труда. Нами разработан быстрый и более точный метод определения тантала в виде оксалатно-пирокатехинатного комплекса.

Методика определения. Растворяют 0,2 г стали в смеси соляной и азотной кислот, упаривают приблизительно до 1 мл, добавляют 5 мл 0,5 М раствора щавелевой кислоты и переводят в мерную колбу на 50 мл. Отбирают 1 мл раствора, прибавляют 4 мл 0,5 М раствора щавелевой кислоты, 5 мл 2 М раствора пирокатехина, встряхивают и фотометрируют при 400 нм. Раствор сравнения содержит 0,21 моль/л щавелевой кислоты и 1,0 моль/л пирокатехина. В таких условиях из металлов мешает только титан. Кроме тантала исследуемые пробы содержали никель, хром, молибден, алюминий, кобальт, ниобий и цирконий в количествах 1—20 %. Концентрацию тантала находят по градуировочному графику; стандартное отклонение 0,01—0,08.

6.2. Определение концентрации фторид-ионов в виде фторидно-пирокатехинатного комплекса тантала

При разделении тантала и ниобия в виде фторидных соединений необходимо контролировать концентрацию фторид-ионов. Применение для этой цели фторселективного электрода неприемлемо из-за связывания части фторид-ионов в устойчивые комплексы. Поэтому в ниобий- и танталсодержащих растворах концентрацию фторид-иона определяют после его отгонки в виде H_2SiF_6 [60]. Методика длительная и дает слегка заниженные результаты, так как некоторая часть HF теряется при перегонке. Поэтому весьма заманчивой представилась идея определять концентрацию фторид-ионов в виде разнолигандного комплекса тантала (V) или ниобия (V), аналогичного фторидно-ализаринкомплексонатному комплексу церия (III) [44].

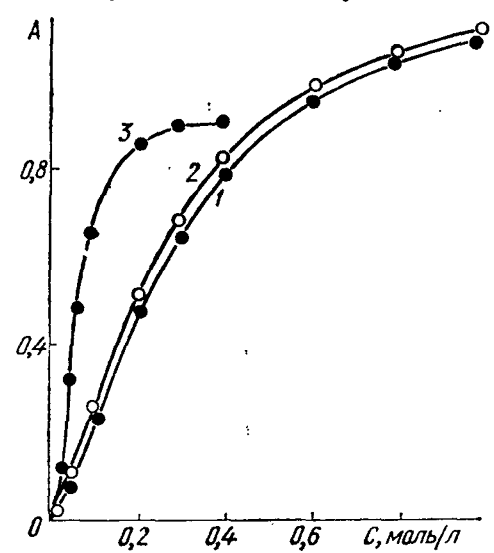


Рис. 6.2. Зависимости оптической плотности пирокатехинатно-фторидного (1), пирогаллолатно-фторидного (2) и тайронатно-фторидного (3) комплексов тантала от концентрации многоатомного фенола при λ = 320 нм, [HF] = = 0,02 моль/л, pH 2,3):

1, 2 — $C_{Ta} = 2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Ранее [224] был разработан метод определения концентрации фторид-ионов, основанный на обесцвечивании ЭДТА-пирокатехинатного комплекса ниобия. Оказалось, однако, что многие ионы металлов (в том числе тантала (V)), а также большое число комплексантов (щавелевая, винная, лимонная кислоты и пероксид водорода) мешают определению фторидов. Мы попытались найти такой РЛК, который был бы свободен от указанных недостатков. Им оказался фторидно-пирокатехинатный комплекс тантала $TaOF_2R^-$. Влияние концентрации пирокатехина на его образование показано на рис. 6.2, из которого видно, что аналогичный по составу и устойчивости комплекс дает пирогаллол. Фторидсодержащий разнолигандный комплекс образует и тайрон (кривая 3), но состав РЛК при этом меняется: в него входят два тайронат-иона, т. е. получается комплекс $Ta(tir)_2F_2^{5-}$. Образование такого комплекса, а также большая его устойчивость по сравнению с фторидно-пирокатехинатным и фторидно-пирогаллолатным комплексами тантала объясняются важной ролью ион-ионного взаимодействия при формировании данных РЛК.

Значительное повышение селективности определения фторидов достигается проведением реакции в среде биоксалата аммония [169]. Фторидно-пирокатехинатный комплекс в этом случае образуется по

уравнению

$$TaoxHoxR + 2F^- + H_2O \rightleftarrows TaOF_2R^- + 2Hox^- + H^+.$$

Фотометрическое определение фторида производится по градуировочной кривой. Для ее построения готовят раствор, содержащий 3×10^{-4} моль/л тантала (V), 0,25 моль/л биоксалата аммония (эквимолярная смесь щавелевой кислоты и оксалата аммония) и 1,0 моль/л пирокатехина. Отбирают в десять пробирок по 5 мл этого раствора, затем во вторую пробирку вносят 0,1 мл, в третью — 0,2 мл 0,05 *M* фторида натрия и т. д. Объем раствора доводят до 10 мл дистиллированной водой. Растворы перемешивают и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 400$ нм (на спектрофотометре) или на фотоэлектроколориметре со светофильтром с $\lambda_{эф} = 413$ нм. Если исследуемый раствор содержит тантал, то его концентрацию необходимо учитывать при приготовлении смеси тантала, пирокатехина и оксалата, доведя их до концентраций, указанных для приготовления градуировочной кривой.

Концентрацию тантала в исследуемом растворе, содержащем также фторид, определяли по методике, описанной выше. Раствор сравнения должен содержать 0,5 моль/л пирокатехина и 0,125 моль/л биоксалата аммония. При указанных концентрациях реагентов соблюдается закон Бэра в интервале $5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л фторида.

Определение концентрации фторид-ионов проводят при pH 2,5 ± ± 0,3. Постоянство кислотности обычно достигается буферирующим действием биоксалата аммония. Методика проверена методом добавок. Милиграммовые количества ниобия, алюминия, циркония и железа не влияют на определение фторида, так как они маскируются биоксалатом аммония. Стандартные отклонения находятся в пределах 0,02—0,10.

6.3. Определение тантала в виде оксалатно-тайронатного комплекса

Многие марки жаропрочных сталей содержат одновременно тантал и титан. Большинству методов определения титана тантал не мешает, но анализ тантала часто затрудняет титан. Оксалатно-тайронатный комплекс титана легче разрушается в кислой среде, чем оксалатно-пирокатехинатный и оксалатно-пирогаллолатный (см. раздел 2.14). Это дало основание предположить, что можно найти такой интервал кислотности среды, в котором тантал можно бы определять в присутствии титана. С данной целью исследован состав тайронатных и оксалатно-тайронатных комплексов тантала, влияние на их образование кислотности среды, концентрации щавелевой кислоты и тайрона [178]. Оказалось, что в зависимости от условий получается три различных оксалатно-тайронатных комплекса тантала (рис. 6.3). Уменьшение оптической плотности (см. рис. 6.3, кривая *3*) при $C_{H_2ox} = 0,16$ моль/л указывает на конкурентную реакцию

$$Taox\,(Tir)_2^{5-} + Hox^- + H^+ \rightleftarrows Taox_2Tir^{3-} + H_2Tir^{2-}.$$

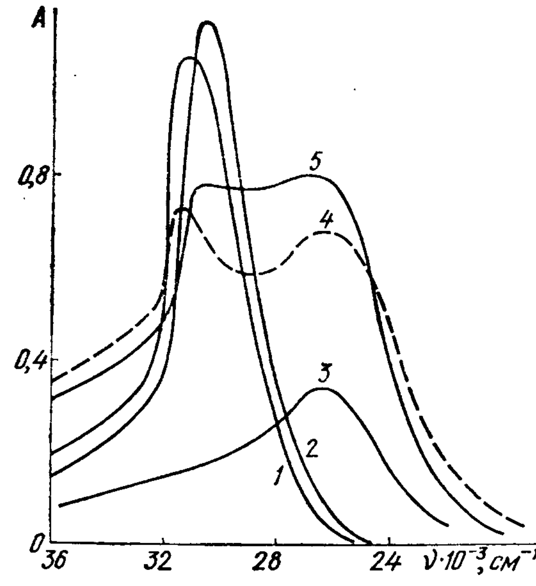


Рис. 6.3. Спектры поглощения тайронатных (*1*, *2*) и оксалатно-тайронатных (*3*—*5*) комплексов тантала при $C_{Ta} = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ (*1*, *2*), $1 \cdot 10^{-4}$ (*3*, *5*) и $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (*4*); $[H_2tir^{2-}] = 0{,}4$ (*1*, *4*), 0,1 (*3*) и 0,2 моль/л (*2*, *5*); $[H_2ox] = 0{,}1$ (*5*), 0,2 (*3*) и 0,3 моль/л (*4*); pH 1,60 (*3*) и 2,60 (*1*, *2*, *4*, *5*); $l = 1$ см

На справедливость такого равновесия указывают расчеты состава комплексов, основанные на данных рис. 6.4 и 6.5.

При изучении влияния кислотности на образование оксалатно-тайронатных комплексов тантала установлено (см. рис. 2.24), что определение тантала в виде комплекса $Taox\,(tir)_2^{5-}$ следует проводить при pH 2,5—3,5. В этих условиях оптимальными концентрациями тайрона и щавелевой кислоты являются 0,15—0,20 и 0,05—0,15 моль/л соответственно. Чувствительность определения тантала в виде оксалатно-тайронатного комплекса более чем в два раза выше по сравнению с оксалатно-пирокатехинатным методом (см. рис. 6.4, кривые *2* и *3*). Однако при pH 2,5—3,5 анализ тантала затрудняют ванадий (V), молибден (VI) и титан (IV). Устранить мешающее влияние указанных элементов можно, если определять тантал в виде комплекса $TaoxHox\,(tir)_2^{3-}$ в 0,5 *М* растворе соляной кислоты при концентрациях

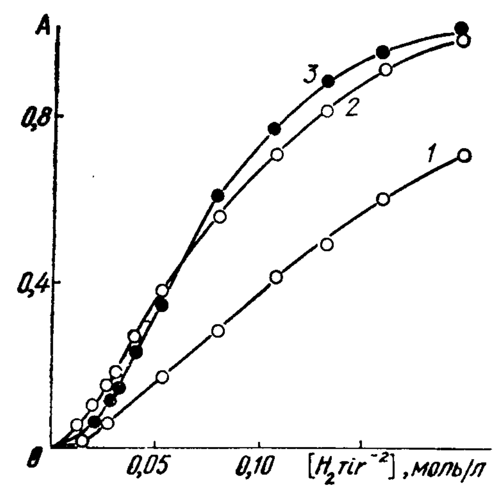


Рис. 6.4. Зависимость оптической плотности оксалатно-тайронатных комплексов от концентрации тайрона при pH 1,45 (*1*), 2,60 (*2*, *3*) и $[H_2ox] = 0{,}1$ (*1*, *3*), 0,2 моль/л (*2*)

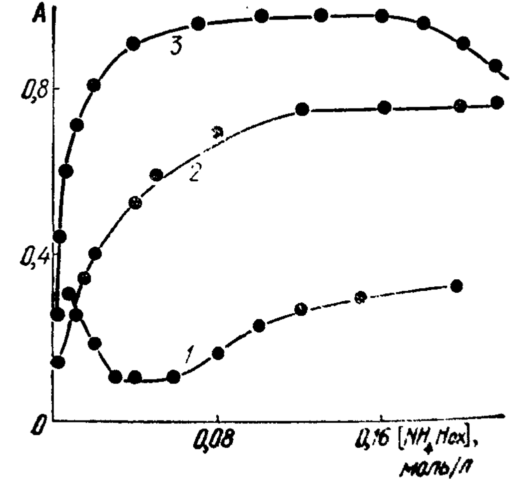


Рис. 6.5. Зависимость оптической плотности тайронатных (*1*, *3*) и пирокатехинатного (*2*) комплексов тантала от $[NH_4Hox]$ при pH 1,65 (*1*) и 2,60 (*2*, *3*); $C_{Ta} = 1 \cdot 10^{-4}$ (*1*, *3*) и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (*2*); $[Na_2H_2tir] = 0{,}15$ моль/л (*1*, *3*); $[H_2R] = 0{,}5$ моль/л (*2*); $\lambda = 360$ (*1*), 380 (*3*) и 400 нм (*2*); $l = 1{,}0$ см

тайрона и щавелевой кислоты 0,2 моль/л. Определение производят по градуировочному графику, измеряя оптическую плотность при 385 нм по сравнению с холостым раствором, содержащим все компоненты исследуемого. Для приготовления исходного раствора (0,5 моль/л) тайрон предварительно очищают перекристаллизацией.

6.4. Определение титана в виде оксалатно-пирокатехинатных комплексов

Из пирокатехинатных комплексов титана, спектры которых приведены на рис. 4.4, для фотометрического анализа наиболее пригодны $TiHoxR_2^-$ ($\lambda_{макс}$ = 385 нм) и $TiSO_4HoxH_2ox(HR)_2^-$ ($\lambda_{макс}$ = 405 нм). Преимущество методов с использованием РЛК по сравнению с методом, основанным на применении хромотроповой кислоты, заключается в том, что почти исключена ошибка, вызванная колебанием кислотности среды, так как определение проводится в сильнокислой среде. Кроме того, большинство сопутствующих элементов маскируется оксалат-ионами и не мешает определению титана [225].

Определение титана в виде комплекса $TiHoxR_2^-$. Исследуемый раствор объемом до 2,5 мл, содержащий до 150 мкг титана, помещают в узкий мерный цилиндр или пикнометр на 10 мл, прибавляют 1,3 мл 0,8 М раствора щавелевой кислоты, 5 мл 2 М раствора очищенного пирокатехина, 1 мл 0,5 М раствора HCl, доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность при λ = 385 нм. При работе на ФЭК-56 измеряют со светофильтром № 1. В раствор сравнения вводят все реагенты в таких же количествах, как и в исследуемых растворах. Концентрацию титана находят по градуировочному графику. При указанных концентрациях соблюдается закон Бэра. Анализу мешают тантал, пероксид водорода, а также фтористоводородная, винная и лимонная кислоты. Тантал образует аналогичный комплекс; остальные перечисленные вещества в той или иной мере обесцвечивают окрашенный комплекс титана. Методика проверена на стандартном образце; стандартное отклонение составляет 0,020.

Определение титана в сварочных флюсах в виде комплекса $TiSO_4HoxH_2ox(HR)_2^-$. Навеску 0,1—0,2 г растертого в порошок флюса помещают в платиновую чашку, прибавляют 2—3 мл фтористоводородной кислоты, нагревают до растворения, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты и упаривают почти досуха. После остывания к остатку добавляют 20 мл 0,8 М раствора щавелевой кислоты и нагревают 5 мин. После охлаждения до комнатной температуры смесь переносят в мерную колбу на 25 мл и доводят дистиллированной водой объем до метки.

В пробирку отбирают 0,5 мл раствора пробы, приливают 1,5 мл 0,8 М раствора щавелевой кислоты, 0,5 мл 10 М раствора серной кислоты, 2,5 мл 2 М раствора пирокатехина, перемешивают и фотометрируют при λ = 405 нм. Раствором сравнения служит смесь тех же реагентов без титана. Концентрацию титана находят по градуировочному графику. В связи с тем что градуировочный график относится

к конкретной навеске, например 0,1 г, найденную оптическую плотность умножают на коэффициент $k = 0{,}1/a$, где a — навеска флюса в граммах.

Методика испытана на флюсах марок АН-М 13, предоставленных Институтом электросварки им. Е. О. Патона АН УССР. Методика не только экспрессная, но и обеспечивает высокую точность, так как определению титана ничто не мешает.

6.5. Применение в фотометрическом анализе комплексонатно-роданидных комплексов железа (III)

Участие различных комплексонов, в том числе иминодиуксусной (ИДА), нитрилтриуксусной (НТА), N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной (ОЭДТА), диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусной (ДЦТА) кислот, в образовании совместно с роданид-ионом устойчивых разнолигандных комплексов упоминалось в разделе 2.13. Спектры поглощения роданидных комплексов железа в отсутствие и в присутствии различных комплексонов при pH 1,0 приведены на рис. 6.6. Учитывая, что светопоглощение некоторых растворов меняется во времени, спектры записывали через 1 мин после сливания и перемешивания растворов. В 6 М растворе роданида натрия железо (III) образует в основном комплекс $Fe(SCN)_6^{3-}$ [161]. Сопоставление его спектра со спектрами роданидных комплексов железа, образующихся в присутствии 0,05 М растворов комплексонов, показало, что все комплексоны дают с ионами железа (III) и роданидом разнолигандные комплексы, в которых часть роданид-ионов в зависимости от дентатности комплексона вытесняется из координационной сферы: Fe (ИДА) · HNCS · $(SCN)_3^{2-}$, Fe (НТА) HNCS $(SCN)_2^{2-}$, Fe (ОЭДТА) · · HNCS · SCN^-, Fe (ДЦТА) · HNCS $(SCN)_x$, Fe (ДТПА) · $HNCS^-$ и Fe (ЭДТА) $HNCS^-$. Как видно из рис. 6.6, частоты максимумов полос поглощения соответствующих комплексов равны 20 800, 21 000, 21 600, 21 000, 22 600 и 22 600 $см^{-1}$. Если учесть, что комплексу Fe $(SCN)_6^{3-}$ отвечает полоса с $\nu_{макс} = 20\,500$ $см^{-1}$ (кривая *1*), то прослеживается закономерное смещение полосы поглощения разнолигандных комплексов в зависимости от дентатности комплексона и соответственно его ассоциата с роданистоводородной кислотой. Кажущимся исключением является РЛК с ДЦТА (кривая *5*). Максимальная дентатность ее аниона равна шести. Смещение полосы поглощения комплекса по сравнению с полосой Fe $(SCN)_6^{3-}$ в первые минуты незначительно и соответствует присоединению тетрадентатного лиганда. В течение 1 ч полоса поглощения комплекса постепенно сдвигается от 21 000 до 22 600 $см^{-1}$. Последняя частота близка положению полос РЛК с ЭДТА и ДТПА. Скорость комплексообразования с участием циклогександиаминтетрауксусной кислоты обычно на один-два порядка меньше, чем с ЭДТА, что объясняется стереохимическими затруднениями [70].

Кинетика разрушения роданидного и роданидно-комплексонатных комплексов, вызванного восстановлением трехвалентного железа до двухвалентного, представлена на рис. 6.7, из которого видно, что скорость разрушения максимальна для комплекса $Fe(SCN)_6^{3-}$. Она уменьшается с ростом дентатности лиганда и становится минимальной для комплексов Fe (ЭДТА) · $HNCS^-$ (кривая *6*) и Fe (ДТПА) · $HNCS^-$ (кривая *5*). После выдерживания в течение 1 ч малая скорость обесцвечивания характерна и для комплекса Fe (ДЦТА) · $HNCS^-$ (кривая *7*), однако к этому моменту около половины железа (III) уже успела восстановиться. Опыты с ДЦТА показали, что первые три-четыре донорных атома лиганда присоединяются к железу с большой скоростью

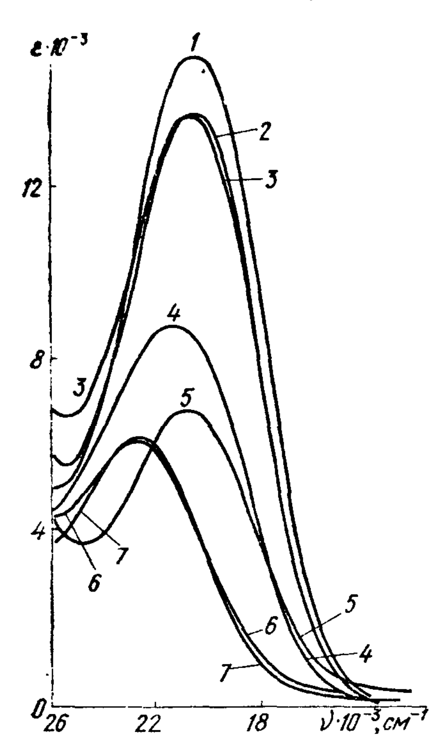


Рис. 6.6. Спектры поглощения роданидного (*1*) и комплексонатно-роданидных комплексов железа (III) (*2—7*) при $C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-4}$, [NaSCN] = 6 моль/л; pH 1,0 и концентрации комплексонов 0,05 моль/л (*2—7*):

1 — без комплексона; *2* — ИДА; *3* — НТА; *4* — ОЭДТА; *5* — 1,2-ДЦТА; *6* — ДТПА; *7* — ЭДТА

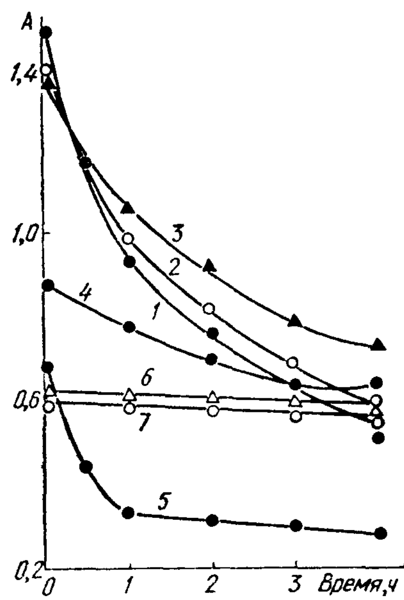


Рис. 6.7. Устойчивость во времени роданидного (*1*) и комплексонатно-роданидных комплексов железа (III) при [NaSCN] = 6, $C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л и концентрации комплексонов 0,05 моль/л (обозначения те же, что и на рис. 6, 6)

(до 1 мин). Малая скорость формирования Fe (ДЦТА) $HNCS^-$ с $\nu_{макс}$ = 22 600 $см^{-1}$ лимитирована скоростью присоединения остальных двух-трех донорных атомов комплексона, связанного в составной лиганд с роданистоводородной кислотой.

Разнолигандные комплексы Fe (ЭДТА) · $HNCS^-$ и Fe (ДТПА) · $HNCS^-$ устойчивы во времени, поэтому их можно рекомендовать для фотометрического определения железа (III) в присутствии

комплексонов и железа (II). Предлагаемые методы особенно полезны для фазового анализа проб, трудно переводимых в раствор обычными методами (растворением в кислотах или сплавлением), например для определения железа (III) в сварочных флюсах.

Определение железа (III) в сварочных флюсах. Анализируемый флюс растирают в агатовой ступке, просеивают через сито с диаметром отверстий 0,06 мм. Навеску пробы 0,1 г помещают в пробирку с притертой пробкой, добавляют 10 мл 0,1 *М* раствора ЭДТА, одну каплю концентрированной соляной кислоты, встряхивают 5 ч и оставляют стоять на 20 ч. Затем отбирают 1 мл раствора над осадком, добавляют 3,5 мл 0,1 *М* раствора ЭДТА, 0,5 мл 2 *М* раствора соляной кислоты, 5 мл 10 *М* раствора роданида натрия и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при λ = 425—430 нм и толщине слоя 2,0 см. Содержание железа (III) (в пересчете на Fe_2O_3) находят по градуировочному графику оптическая плотность — количество Fe_2O_3 (в процентах).

Если навеска флюса больше или меньше 0,1 г, то найденное по графику значение содержания Fe_2O_3 умножают на величину $k = 0{,}1/a$, где a — навеска пробы в граммах. Повторный анализ одной и той же пробы показал удовлетворительную полноту извлечения железа (III) из твердой фазы. Стандартное отклонение составляет 0,015 ($n = 5$).

Методика опробована на сварочных флюсах марок АН-М13, АН-60 и АН-347А, предложенных Институтом электросварки им. Е. О. Патона АН УССР. Преимущество методики по сравнению с сульфосалицилатным методом заключается в возможности определения железа (III) в присутствии железа (II) в условиях фазового анализа.

6.6. Фотометрическое титрование ниобия комплексоном (III)

Известно [66], что концентрацию ионов тантала (V) и ниобия (V) комплексонометрически определить невозможно из-за малой устойчивости комплексонатов этих металлов. Методами растворимости и полярографическим установлено, что связывание наполовину тантала и ниобия в комплексы $Ta(OH)_2Y^-$ и $Nb(OH)_2Y^-$ при pH 2,5—3,5 достигается при [ЭДТА] = $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно, на что указывают константы равновесий. Мы показали, однако, что устойчивость комплексов тантала и ниобия с ЭДТА заметно повышается, если они содержат также анионы пирокатехина или пирогаллола [207, 208]. Образующиеся при этом окрашенные разнолигандные комплексы NbYHR и TaYHR обладают собственными полосами поглощения, сильно сдвинутыми в длинноволновую область по сравнению со спектрами пирокатехинатных или пирогаллолатных комплексов тантала (V) и ниобия (V), получающихся в отсутствие ЭДТА.

Большая устойчивость ЭДТА-пирокатехинатного комплекса ниобия NbYHR (связывание на 50 % в окрашенный комплекс происходит при равновесной концентрации ЭДТА $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) может быть использована для фотометрического титрования ниобия комплексоном III. Метод пригоден для определения концентрации ниобия во фторидсодержащих растворах [223].

Следует отметить, что упрочение комплекса титана (IV) с ЭДТА вызывает также пероксид водорода [136], что позволило применить ЭДТА для комплексонометрического определения титана.

6.7. Влияние степени окисления центрального атома на спектральные характеристики разнолигандных комплексов с основаниями Шиффа и использование этого свойства в фотометрическом анализе

Комплексы с основаниями Шиффа дают ионы металлов с различной электронной конфигурацией. Свойства комплексов предопределяются либо наличием и природой третьего лиганда (помимо двух, входящих в основание Шиффа), либо сродством к электрону центрального атома, что заметно на спектральных полосах переноса заряда.

Ионы ванадия (V), молибдена (VI) и некоторых других металлов в высших степенях окисления являются активными комплексообразователями и окислителями. При комплексообразовании с их участием в электронных спектрах обычно наблюдаются полосы переноса заряда, что используется в фотометрическом анализе. Нами исследованы некоторые производные гидразина, дающие окрашенные комплексы с ионами ванадия (V), молибдена (VI), железа (III), титана (IV) и некоторыми другими ионами.

Изучена роль степени окисления центрального атома и природы неорганической кислоты в реакциях ванадия, молибдена, титана со следующими производными гидразина: бензоилгидразином C_6H_6CO — — NH — NH_2 [226], продуктом конденсации гидразина с ацетоном и антраниловой кислотой — ацетонгидразидом антраниловой кислоты (АГАК) [227],

$$H_2N-C_6H_4-C(OH)=N-N=C(CH_3)_2 \qquad H_2N-C_6H_4-C(OH)=N-NH-CO-C_6H_5$$

АГАК БГАК

с бензойной и антраниловой кислотами (БГАК) [228], а также с резорцинальгидразидом салициловой кислоты [229]. Рассмотрена роль растворителя в образовании окрашенных комплексов.

Проведенные работы представляются весьма актуальными, потому что среди исследованных реагентов оказались такие, которые довольно специфичны на отдельные ионы. Так, БГАК и АГАК в определенных условиях дают окрашенные соединения только с ионами ванадия (V).

С помощью спектрофотометрических и радиоспектроскопических методов показано, что окрашенные комплексы с большинством изученных реагентов дают только ионы металлов в высшей степени окисления. При использовании в качестве исходного ванадия (V) сигнал VO^{2+} в спектре ЭПР появляется только при разрушении окрашенных комплексов, которое наблюдается через 30—40 мин после сливания

растворов. При этом доли разрушенного комплекса и восстановленного ванадия (по амплитудам сигнала ЭПР) совпадали.

В состав окрашенных комплексов, получающихся в сильнокислой среде, входят также анионы неорганических кислот, как это видно, например, из сравнения спектров поглощения комплексов ванадия с бензоилгидразином (рис. 6.8). Положение максимумов на электронных спектрах комплексов, формирующихся в сильнокислой среде, зависит от природы кислоты: для хлорной и азотной — при 385 ($\varepsilon = 6{,}0 \cdot 10^3$), для серной и соляной — при 390 ($\varepsilon = 7{,}0 \cdot 10^3$), для фосфорной — при 410 нм ($\varepsilon = 5{,}5 \cdot 10^3$). Зависимость спектрофотометрических характеристик комплексов от природы кислот необходимо учитывать при использовании этих комплексов в фотометрическом анализе. Из комплексов, спектры которых представлены на рис. 6.8, наибольший интерес представляет бензоилгидразино-фосфатный комплекс ванадия (V), потому, что он устойчив в широком интервале кислотности (5 М раствор $HClO_4$, pH 3,5). Кроме того, в присутствии фосфорной кислоты комплекс устойчив во времени. Необходимо учитывать и то, что фосфорная кислота маскирует ионы очень многих металлов, которые также могут давать окрашенные комплексы с бензоилгидразином, чем повышает специфичность реакции на ванадий.

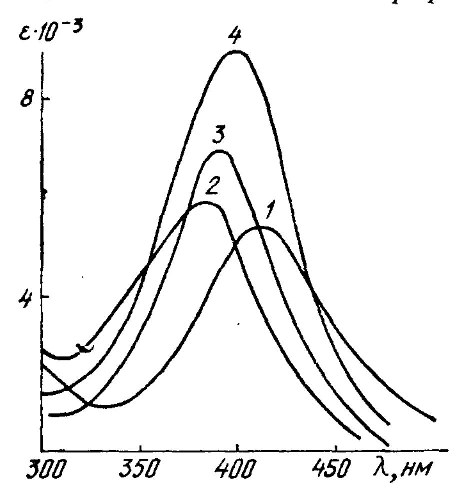


Рис. 6.8. Светопоглощение комплексов ванадия (V) с бензоилгидразином (B) в присутствии 0,6 М $HClO_4$ (*1*), 4 М HCl (*2*), 5 М H_3PO_4 (*3*) и при pH 6,3 (*4*) ($C_V = 1 \cdot 10^{-4}$ $C_B = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

В связи с образованием комплексов в сильнокислой среде (при pH $<$ < 0) представляло интерес выяснить состояние ванадия в этих условиях. Обычно считают, что основной формой ванадия (V) в кислой среде является ион VO_2^+, хотя некоторые авторы допускают существование и других ионных форм: $VOOH^{2+}$ и VO^{3+}. Наличие различных форм ванадия (V) в кислой среде нами рассчитано по данным его поглощения катионитом КУ-2 из хлорнокислых растворов. Метод основан на уменьшении поглощения центрального иона VO^{3+} в процессе образования форм $VOOH^{2+}$ и $VO(OH)_2^+$ при уменьшении концентрации кислоты [230]. Полученные значения констант устойчивости

$$\beta_1 = a_{VOOH^{2+}}/a_{VO^{3+}}a_{OH^-} = (7{,}3 \pm 0{,}6) \cdot 10^{14},$$

$$\beta_2 = a_{VO(OH)_2^+}/a_{VO^{3+}}a^2_{OH^-} = (3{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^{30},$$

отнесенные к нулевой ионной силе, использованы для расчета диаграммы распределения ванадия (V) между различными мономерными формами в зависимости от кислотности среды. Установлено, что наиболее

устойчивыми формами ванадия (V) в растворе являются VO^{3+} и VO_2^+ ($VO(OH)_2^+$); форма $VO(OH)^+$ менее устойчива.

Учитывая близость частных констант устойчивости $K_1 = 7,3 \cdot 10^{14}$ и $K_2 = 4,5 \cdot 10^{14}$, можно предположить, что в комплексах ванадия (V) в роли центрального иона выступает VO^{3+} или VO_2^+. Полученные данные показывают также, что в комплексах ванадия (V) в сильнокислых средах (см. рис. 6.8, кривые *1—3*) наиболее вероятная форма центрального иона VO^{3+}. Она входит в состав комплекса при pH $< 3,5$.

Обозначив молекулу бензоилгидразина через B и принимая во внимание, что при образовании фосфатных комплексов к иону ванадия (V) присоединяется преимущественно анион HPO_4^{2-}, формирование комплекса (см. рис. 6.8, кривая *1*) можно описать уравнением

$$VO^{3+} + H_3PO_4 + HB^+ \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows VOBHPO_4^+ + 3H^+.$$

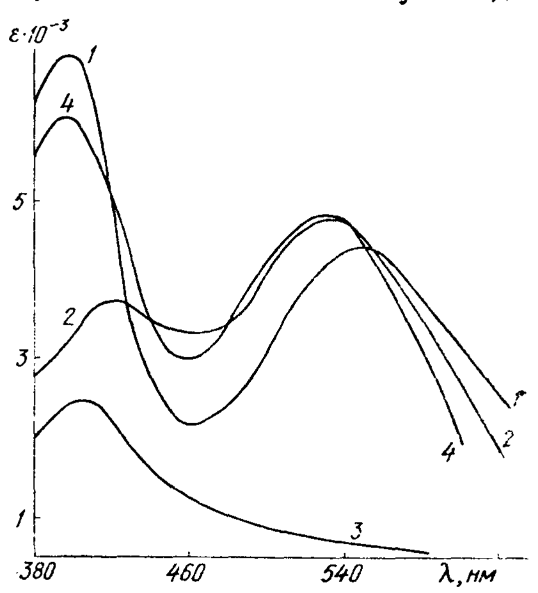


Рис. 6.9. Спектры поглощения комплексов ванадия (V) с АГАК в среде $HClO_4$ (*1*), HCl (*2, 3*) и H_2SO_4 (*4*); растворы для кривых *1, 2, 4* содержат 80 % ацетона

Роль природы кислоты при образовании комплексов переноса заряда ванадия (V) с производными гидразина сказывается и на изменении интервала кислотности, в котором получается окрашенный комплекс. Число однозарядных анионов кислот в составе комплексов может быть 1 или 2. При pH 2,5—4,5 бензоилгидразин с ванадием (V) дает комплекс VO_2B^+ с $\lambda_{макс} = 400$ нм ($\varepsilon = 9,0 \cdot 10^3$) [226].

Весьма своеобразно протекает комплексообразование с участием гидразидов, содержащих в своем составе анион *о*-аминокарбоновой (антраниловой) кислоты, к числу которых относятся АГАК и БГАК. Данные гидразиды реагируют с ванадием (V), железом (III), медью (II), молибденом (VI), рением (VII), золотом (III), хромом (VI), давая комплексы желтого цвета с $\lambda = 400—405$ нм (рис. 6.9 и 6.10, кривые *3*). В течение 10 мин желтая окраска раствора исчезает. Одновременно ионы металлов восстанавливаются до низших степеней окисления: в растворе обнаружены ионы VO^{2+}, Fe^{+2}, Mo (V), Cr (III). Концентрация гидразидов в растворе уменьшается. Следовательно, в кислой среде комплексообразование ионов металлов с гидразидами сопровождается окислительно-восстановительными реакциями.

Ванадий (V) часто применяют для ванадатометрического определения гидразина и его производных. С помощью гидразинсульфата в фосфорнокислой среде можно титриметрически определить ванадий

[227]. Однако в присутствии органических растворителей (ацетона, простейших спиртов, диоксана) гидразиды становятся намного устойчивее по отношению к окислителям. Они дают при этом комплексные соединения, процесс образования которых сопровождается батохромным эффектом (см. рис. 6.9 и 6.10). Прибавление к смеси ванадия с АГАК или с БГАК ацетона приводит к сдвигу полосы поглощения с 400 до 540—550 нм. На величину сдвига влияют природа добавляемого органического растворителя и неорганической кислоты. Последнюю вводят в связи с тем, что окрашенные комплексы образуются в 0,3—5 М растворах кислот. В присутствии одного и того же органического

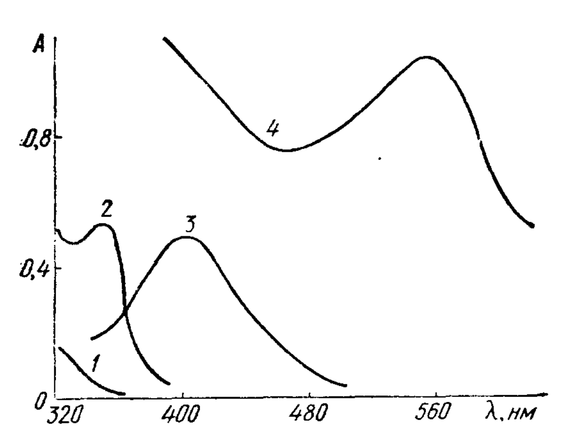


Рис. 6.10. Спектры поглощения реагента БГАК (*1*), его ассоциата с ацетоном (*2*), комплекса ванадия (V) с БГАК (*3*) и комплекса ванадия с реагентом (*4*) в среде 80%-ного ацетона при $C_{БГАК} = 4 \cdot 10^{-3}$, $C_V = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (*3*, *4*); $C_{ацетона} = 60$ % (*2*, *4*), [HCl] = 2,5 моль/л

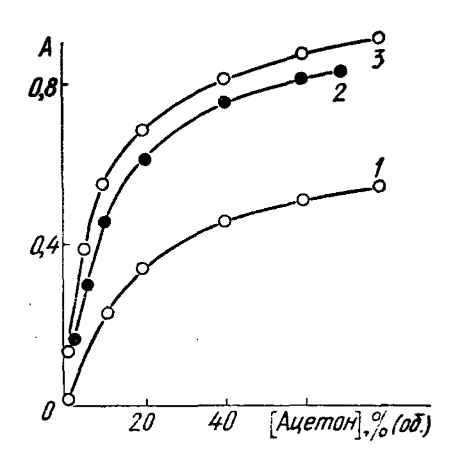


Рис. 6.11. Зависимость оптической плотности реагента АГАК (*1*) и комплексов ванадия (V) с АГАК (*3*) и БГАК (*2*) от концентрации ацетона при λ = 350 (*1*) и 540 нм (*2*, *3*); $C_{АГАК} = 2 \times 10^{-4}$ (*1*) и $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{БГАК} = 6 \cdot 10^{-4}$, $C_V = 2 \times 10^{-4}$ моль/л (*2*, *3*); [HCl] = 0,5 моль/л

растворителя (ацетона) максимум поглощения комплекса, получающегося в присутствии соляной и серной кислот, лежит при 540, а в присутствии хлорной — при 550 нм, что указывает на включение анионов кислот в координационную сферу комплексов (см. рис. 6.8). Комплексы ванадия (V) с АГАК и БГАК, образующиеся в ацетоне, устойчивы в растворе в течение 20 мин, что позволяет применять их в фотометрическом анализе.

С помощью методов радиоспектроскопии и спектрофотометрии изучены кинетика и механизм разрушения окрашенных комплексов. Показано, что ионы VO^{2+} формируются в растворе только при разрушении комплексов с $\lambda_{макс} = 550$ нм. Следовательно, окрашенные соединения не могут быть продуктами окисления гидразида или комплексами ванадия (V) с продуктами окисления гидразидов. Сделана попытка радиоспектрометрическим методом обнаружить промежуточный комплекс ванадия (IV) с окисленной формой гидразида. В соответствии с

современными представлениями об окислительно-восстановительных процессах такой комплекс должен существовать в первый момент времени после переноса электрона с молекулы гидразида на атом ванадия. Однако время его существования столь мало, что радиоспектроскопически он не обнаруживается. В растворе есть сигнал ЭПР только наиболее устойчивой конечной формы VO^{2+}.

Учитывая, что значительный батохромный сдвиг при комплексообразовании с ванадием (V) в присутствии органических растворителей дают только гидразиды, содержащие в составе молекулы остаток антраниловой кислоты, можно считать, что изменение свойств лиганда в присутствии ацетона и других кислородсодержащих органических растворителей заключается в реакции конденсации NH_2-группы кислоты с молекулой растворителя, приводящей к удлинению цепи сопряжения двойных связей, которое сопровождается батохромным эффектом как самого реагента (см. рис. 6.10, кривые *1* и *2*), так и реагента, связанного в комплекс с ванадием (V) (кривые *3* и *4*). Батохромное смещение полосы комплекса, обусловленное взаимодействием с растворителем, отображено также на рис. 6.9. Взаимодействие карбонильной группы ацетона с веществами, содержащими аминогруппу, например с гидроксиламином [231], осуществляется довольно легко.

Наиболее устойчивые во времени окрашенные комплексы ванадия (V) с АГАК и БГАК образуются в присутствии ацетона (рис. 6.11) [227, 228]. Определенная симбатность кривых влияния ацетона на светопоглощение реагентов АГАК и комплексов ванадия (V) с его участием подтверждает предположение, что батохромное смещение полосы реагента и комплексов с ванадием вызвано одним и тем же процессом, а именно: взаимодействием групп C=O и NH_2. Следовательно, получение окрашенных комплексов ванадия (V) с реагентами АГАК и БГАК в сильнокислых средах представляет собой комбинирование реакций формирования разнолигандного комплекса и конденсации. При этом образование нового хромофора сопровождается появлением азометинов. Как и следовало ожидать, протонирование аминогруппы в сильнокислой среде (при $[H^+] > 2$ моль/л) препятствует взаимодействию NH_2-группы с кислородом органического растворителя.

Описанные гидразиды хотя и обладают таким преимуществом, как высокая избирательность, все же чувствительность реакций определения при их использовании относительно невелика. Величины молярного коэффициента приведенных выше комплексов ванадия (V) с АГАК и БГАК, образующихся в присутствии ацетона, равны соответственно $5{,}1 \cdot 10^3$ и $5{,}2 \cdot 10^3$. С целью получения окрашенных комплексов с большим молярным коэффициентом поглощения (при соблюдении высокой избирательности) изучено комплексообразование ионов некоторых металлов с гидразидом, обладающим несколькими хромофорными радикалами, — резорцинальгидразидом салициловой кислоты (РГСК) [229]. Показано, что окрашенный комплекс в кислой среде (pH 1,0—1,8) кроме ванадия (V) и молибдена (VI) дает также титан (IV). Спектр поглощения комплекса титана имеет два максимума — при 400 ($\varepsilon = 2{,}4 \cdot 10^4$) и 490 нм ($\varepsilon = 1{,}64 \cdot 10^4$). В области pH 1,8—10 окрашенный комплекс образует ванадий (V). В отличие от описанных

гидразидов с РГСК реагирует также ванадий (IV), однако при этом по данным метода ЭПР ванадий (IV) окисляется до ванадия (V).

Фотометрическое определение ванадия с использованием бензоилгидразиновых комплексов [226]. Образование устойчивых окрашенных комплексов $VO_2B_2^+$ и $VOB \cdot HPO_4^+$ (B — молекула бензоилгидразина) можно использовать для определения ванадия (V) в присутствии ванадия (IV), что актуально при контроле состава некоторых катализаторов, а также общего содержания ванадия в легированных сталях. Ионы некоторых элементов (Ni, Cu, Fe, Al) дают с бензоилгидразином слабоокрашенные соединения, что затрудняет анализ и может быть

Таблица 6.2. **Определение ванадия в сложнолегированных сталях в виде бензоилгидразинатно-фосфатного комплекса**

Сталь	Содержание по паспорту, %								Найдено V, %	S
	Mn	Si	Cr	Cu	Ni	Mo	W	V		
$УХ_5МФС$	0,30	1,00	5,00	—	0,30	1,3	—	0,35	0,32±0,03	0,022
$Р_9К_5$	0,20	0,20	4,00	—	0,20	0,5	10,0	2,50	2,40±0,07	0,006
105	—	—	4,08	0,076	0,18	—	—	1,86	1,90±0,06	0,006
249	—	—	4,31	—	3,27	—	1,95	0,25	0,27±0,02	0,005

устранено добавлением тартрат-, фторид- или фосфат-ионов. Постоянство оптической плотности разнолигандного комплекса $VOBHPO_4^+$ в широком интервале кислотности, а также маскирующее влияние фосфат-ионов практически на все ионы металлов делают нижеприведенную методику определения общего содержания ванадия в стали предпочтительной по сравнению с другими.

Навеску стали 0,1 г растворяют при нагревании в 20 мл смеси равных объемов разбавленных (1 : 1) растворов серной и фосфорной кислот. Прибавляют 1,5—2 мл концентрированной HNO_3 для окисления ванадия и полного разложения карбидов и выпаривают до появления паров H_2SO_4. Остаток после охлаждения растворяют в воде, переносят в мерную колбу на 25 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают 2 мл исследуемого раствора над возможным осадком вольфрамовой кислоты в колбу на 25 мл, добавляют 1—2 капли 0,02 М раствора $KMnO_4$ для полного окисления ванадия до пятивалентного состояния, прибавляют 1,5 мл концентрированной H_3PO_4 и разбавляют до метки 0,2 М раствором бензоилгидразина. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 410 нм по сравнению с водой. Содержание ванадия находят по градуировочному графику. Определению ванадия не мешают многие элементы, в том числе ниобий (V), тантал (V), титан (IV), железо (III), медь (II), кобальт (II), никель (II), хром (III), молибден (VI) и вольфрам (VI) (табл. 6.2).

Преимущества предлагаемой методики — экспрессность, высокая специфичность, а также распространенность реагента и его устойчивость при хранении.

Фотометрическое определение ванадия в виде комплекса с ацетонгидразидом антраниловой кислоты [227]. С енольной таутомерной формой ацетонгидразидом антраниловой кислоты в кислой среде

в присутствии ацетона реагирует только ванадий (V), поэтому данный метод можно применять для определения ванадия (V) в присутствии ванадия (IV), а также для определения общего содержания ванадия после доокисления его до ванадия (V). Окрашенный комплекс содержит в своем составе анионы минеральных кислот (Cl^-, SO_4^{2-}). Определение производится в растворе, содержащем 60—70 % ацетона, а также 0,3—0,7 моль/л серной, соляной или хлорной кислот. Азотная кислота для подкисления непригодна, так как она окисляет реагент и окраска с ванадием не появляется.

Определение ванадия (V) в присутствии ванадия (IV). К 2 мл раствора, содержащего 10^{-2} —10^{-5} моль/л ванадия (V) и 1 моль/л HCl, добавляют 8 мл 0,02 *М* ацетонового раствора ацетонгидразида антраниловой кислоты, перемешивают и через 2 мин измеряют оптическую плотность при λ = 540 нм. Раствором сравнения служит разбавленный соответствующим образом исследуемый раствор. Если раствор пробы бесцветен, в качестве раствора сравнения можно взять воду. Концентрацию ванадия находят по градуировочному графику.

Определению ванадия мешают железо (III) и молибден (VI) (они окисляют реагент). Их влияние устраняется добавлением фосфорной и этилендиаминтетрауксусной кислот. Даже 1 *М* раствор фосфорной кислоты не снижает оптическую плотность окрашенного комплекса. Если для вскрытия пробы используется азотная кислота, то ее упаривают в присутствии серной кислоты.

Определение общего содержания ванадия в легированных сталях. Навеску стали (1 г) растворяют в HCl (1 : 1). Для разрушения карбидов добавляют 3—4 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают 15—20 мин примерно до объема 1 мл. Затем прибавляют 10 мл серной кислоты (1 : 1) и продолжают выпаривание почти досуха. Охлажденный остаток растворяют в 1 *М* растворе серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки водой. Отбирают 15 мл прозрачного раствора над возможным осадком вольфрамовой кислоты, добавляют 0,5 мл концентрированной фосфорной кислоты, 30 мл 0,02 *М* ацетонового раствора реагента, доводят ацетоном до 50 мл и через 2—3 мин измеряют оптическую плотность при 540 нм. В качестве раствора сравнения используют соответственно разбавленный исследуемый раствор.

Хорошей аттестацией предложенного метода являются данные работы [232], в которой сопоставлена пригодность различных органических реагентов для определения ванадия в сталях. Были сравнены результаты, полученные при использовании следующих наиболее важных реагентов: смеси пиридилазорезорцина и пероксида водорода, ксиленолового оранжевого, сульфонитразо, ацетонгидразида антраниловой кислоты; бензоилфенилгидроксиламина. Оказалось, что метод определения ванадия с ацетонгидразидантраниловой кислотой наиболее избирательный. Особенно он рекомендуется для анализа сталей с большим содержанием титана, в которых определить ванадий другими методами нельзя.

Фотометрическое определение ванадия в виде комплекса с бензоилгидразидом антраниловой кислоты [228]. Окрашенный комплекс

$VOAX_2S$, где A^- — анион гидразида, X — однозарядный анион неорганической кислоты (Cl^-; ClO_4^-), S — молекула ацетона или другого кислородсодержащего органического растворителя, реагирующего с аминогруппой гидразида, может служить как для определения ванадия (V), так и общей концентрации ванадия в пробе. Преимущество его по сравнению с ацетонгидразидом антраниловой кислоты заключается в том, что он не разрушается нитрат-ионами. Это весьма существенно, потому что азотная кислота часто используется для переведения навески стали или других объектов исследования в раствор.

Комплекс ванадия с бензоилгидразидом антраниловой кислоты (БГАК) и ацетоном не экстрагируется дихлорэтаном, хлороформом, эфирами, *н*-бутиловым спиртом и другими экстрагентами. Определению ванадия (V) с БГАК практически не мешают любые концентрации ванадия (IV), а также меди (II), кальция (II), ниобия (V), тантала (V), титана (IV), молибдена (V, VI), вольфрама (V, VI), осмия (VIII), марганца (II), палладия (II, IV), платины (II, IV) и др. Затрудняют анализ сильные окислители: ClO_3^-, JO_3^-, BrO_3^-, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и H_2O_2. Влияние ионов железа (III) устраняется фосфорной кислотой. Небольшие количества перманганата калия не влияют на определение ванадия, поскольку продукт окисления БГАК бесцветен. Осмий (VIII) взаимодействует с БГАК при $pH > 1,5$; в сильнокислой среде он не мешает определению ванадия.

Определение ванадия в сталях и чугунах. Навеску стали 0,1 г (0,01—10 % ванадия) растворяют при нагревании в 20 мл H_2SO_4 (1 : 1). После охлаждения раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, предварительно добавив несколько капель 0,02 *М* раствора перманганата калия до слаборозовой окраски и разбавляют водой до метки. При наличии труднорастворимого остатка к 20 мл серной кислоты (1 : 1) добавляют 3—4 мл концентрированной азотной, нагревают до полного разложения карбидов, после чего приливают воду, переносят в мерную колбу на 25 мл и разбавляют водой до метки; 5 мл анализируемого раствора переносят в мерную колбу на 25 мл, добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4, 13 мл 0,02 *М* раствора бензоилгидразида антраниловой кислоты в ацетоне и разбавляют до 25 мл водой. Оптическую плотность измеряют при 540 нм относительно раствора образца без реагента.

Для построения градуировочного графика используют стандартный раствор ванадата аммония. Предел обнаружения — 2 мкг ванадия в 25 мл. Методика проверена на стандартных образцах сталей 53 г, 343, 26, 26А.

Преимущества данного реагента те же, что и ацетонгидразида антраниловой кислоты. Кроме того, определению ванадия не мешают нитрат-ионы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектрофотометрии, растворимости и ЯМР установлено участие молекулярных ассоциатов переноса заряда в формировании РЛК титана (IV) со следующими парами лигандов: гидросульфат (перхлорат, дигидрофосфат, хлорид) — молекула пирокатехина (пирогаллола, тайрона, фенола), гидросульфат — молекула ароматического углеводорода (бензол, толуол, *м*-ксилол, мезитилен). Стабилизация РЛК в данных системах, оцениваемая приблизительно в 8—20 кДж/моль, достигается за счет улучшения донорных свойств анионов кислот в результате переноса заряда с молекул многоатомного фенола или ароматического углеводорода на вакантные орбитали атомов хлора, серы и фосфора, а также взаимодействия лиганд — лиганд. Благодаря последнему молекулы — доноры электронов удерживаются во внешней сфере комплексов $Ti(HSO_4)_6ArH^{2-}$, $Ti(HSO_4)_6 \cdot (C_6H_6O_n)_m^{2-}$, $Ti(ClO_4 \cdot C_6H_6O_n)_m^{(4-m+)}$, $TiCl_6(C_6H_6O_n)_m^{2-}$, где $n = 1—3$, $m = 1, 2$. Такой тип координации вытекает из повышения устойчивости ассоциатов $ArH \rightarrow HSO_4^-$ ($C_6H_6O_n \rightarrow HSO_4^-$) и соответствующих разнолигандных комплексов титана (IV) при понижении потенциала ионизации донора электронов. Ряды устойчивости бинарных комплексов имеют обратную зависимость. Устойчивость ассоциатов переноса заряда и комплексов растет при увеличении сродства к электрону лиганда — акцептора электрона.

Спектрофотометрически показано, что кроме процесса переноса заряда гидросульфат- или перхлорат-ионы принимают участие в образовании межлигандных водородных связей в приведенных РЛК и бинарном комплексе $Ti(SO_4)_6^{2-}$. Следовательно, лиганд-лигандное взаимодействие в РЛК обычно обусловлено различными по природе двух- и трехцентровыми межлигандными связями. Благодаря им удается ввести в состав комплекса даже те лиганды (например, перхлорат- и фенолят-ионы), которые не дают бинарные комплексы с центральным атомом.

Уменьшением электронного экранирования мостикового протона в полимерном и сополимерном ассоциатах поликарбоновых кислот объясняется сорбция последних на катионитах. Так, щавелевая кислота поглощается в виде ассоциата $(H_2ox)_m$, а смесь щавелевой и

серной кислот — в виде сополимера $(H_2ox \cdot HSO_4)_n^{n-}$. Подобного типа лигандные блоки могут образовывать соответствующие комплексы, например с титаном: $TiO(Hox)_2H_2ox$, $TiOHoxH_2ox^+$, $TiOHoxH_2ox \cdot (SO_4)_2^{3-}$. Формирование последних, как показывает сопоставление констант устойчивости, сопровождается положительным лиганд-эффектом всех лигандов, объединенных Н-связями.

Образование водородных связей между закомплексованными лигандами возможно как в самой координационной сфере (когда устойчивость ассоциатов меньше устойчивости РЛК), так и при непосредственном присоединении к центральному атому сформированного полилигандного блока. Наличие межлигандной Н-связи в РЛК обнаруживается методом ЯМР или по уширению полос электронных спектров при переходе от бинарных комплексов к разнолигандным.

Обнаружена симбатная зависимость между устойчивостью ЭДТА-фенолятных ассоциатов и комплексов типа $MYHR$ (где M—Ta (V), Nb (V); Y^{4-} — анион ЭДТА; H_2R — пирокатехин, пирогаллол, тайрон), а также между устойчивостью ассоциатов $H_2ox \cdot H_2R$, $H_2ox \cdot C_6H_5OH$ и соответствующих комплексов титана (IV). Сведения о наличии симбатности позволяют предсказать образование новых разнолигандных комплексов, если есть информация о лиганд-лигандной ассоциации в отсутствие центрального атома. Так были предсказаны и обнаружены ЭДТА-роданидные комплексы железа (III) $FeYHSCN^-$ и $FeY(HSCN)_2^-$, оксалатно-фенолятные комплексы титана (IV) $TiOHox \cdot C_6H_5O$ и $Ti(Hox \cdot C_6H_5O)_2$, гидроксиламинатно-пиридилазорезорцинатные комплексы алюминия $Al(NH_2O \cdot ПАР)$, ниобия (V) $NbO(NH_2O \cdot ПАР)$.

Предсказательная возможность значительно повышается для тех систем, в которых межлигандная связь является водородной, так как при ее формировании чаще всего повышается отрицательный заряд на лигандах. Это ведет к повышению устойчивости преимущественно тех РЛК, которые содержат центральный ион с электронными структурами $d^0 > f^{0-12} > d^{1-9}$. Ионы металлов с электронной структурой d^{10} и $d^{10}s^2$ разнолигандных комплексов с межлигандной Н-связью обычно не дают, за исключением тех случаев, когда заряд центрального атома не ниже четырех.

При использовании в аналитической химии РЛК предпочтение следует отдать тем из них, которые содержат прочные межлигандные связи. На образование таких комплексов мало влияет изменение свойств среды (например, кислотности), благодаря чему достигается высокая воспроизводимость результатов. При прочих равных условиях лиганды с меньшим зарядом дают более устойчивые ассоциаты и соответствующие РЛК.

Образованию межлигандной связи как в отсутствие, так и в присутствии центрального атома способствует понижение активности воды, что можно использовать при разработке методов анализа для более полного перевода определяемого вещества (центрального атома или лиганда) в РЛК путем введения добавок индифферентного электролита или смешивающегося с водой органического растворителя.

Спектрофотометрически и методом ПМР обнаружены лиганд-лигандные ассоциаты, состоящие из трех различных лигандов: $(H_2ox \cdot H_2R)(HSO_4)_m^{m-}$ и $(H_2ox \cdot H_2R)Cl_n^{n-}$. Различие в светопоглощении тройных ассоциатов и бинарного $(H_2ox \cdot H_2R)$ может быть источником ошибок в фотометрических методах анализа, если не соблюдается соответствие растворов сравнения. С помощью информации о симбатной зависимости между устойчивостью лиганд-лигандных ассоциатов и отвечающих им разнолигандных комплексов удалось предсказать большое количество комплексов, содержащих три различных лиганда в координационной сфере.

Обнаружено явление, названное тройным лиганд-эффектом. Продемонстрировано оно на оксалатно-пирокатехинатно-сульфатных комплексах титана (IV) $TiHoxRSO_4^-$ и $Ti(Hox \cdot H_2ox)(HR)_2SO_4^-$. Оно характеризуется большей энергией связи всех трех лигандов в четверном разнолигандном комплексе по сравнению с аналогичными характеристиками для соответствующих тройных и бинарных комплексов. Обусловлено оно изменением энтальпии (увеличением энергии связи центрального атома с лигандами за счет повышения отрицательного заряда на объединяемых Н-связями лигандах и наличием связей лиганд — лиганд) и энтропийным фактором (участием в комплексообразовании полидентатного «лигандного блока»). Двойной лиганд-эффект найден для комплексонатно-роданидных комплексов железа (III), оксалатно-сульфатных, оксалатно-фенолятных (пирокатехинатных, пирогаллолатных), пирокатехинатно-сульфатных и пирокатехинатно-перхлоратных комплексов титана (IV). Все они образуются при меньших концентрациях лигандов, чем бинарные комплексы. Благодаря проявлению двойного лиганд-эффекта получается большое количество РЛК, применяющихся в аналитической химии.

Исследовано несколько групп лиганд-лигандных ассоциатов, содержащих водородные связи с переносом протона. Их следует рассматривать как частный случай молекулярных комплексов с переносом иона, который при переходе в положение мостикового приобретает дополнительный положительный заряд за счет переноса отрицательного заряда на связываемые молекулы. Повышение поляризации мостикового иона и связываемых молекул сопровождается увеличением устойчивости системы за счет роста кулоновских сил. От обычных водородных связей А—Н...В ассоциаты с переносом протона $A^-...H^+—B$ отличаются величиной переноса протона от одного электроотрицательного атома (А) к другому (В).

Методами растворимости, спектрофотометрии, ЯМР и ионного обмена с применением радиометрии изучено несколько групп ассоциатов с переносом протона, состоящих из высокомолекулярных аминов (жидких анионитов) или анионитов в твердом виде с различными фенолами (фенолом, пирокатехином, пирогаллолом) или дикарбоновых и оксикислот. Установлено, что независимо от количества ОН-групп у фенолов, являющихся протонодонорами в молекулярных комплексах, соотношение ТОА и фенолов всегда эквимолярно. Несмотря на это при комнатной температуре все ОН-группы в равной мере принимают участие в формировании молекулярного комплекса. При понижении

температуры согласно данным ЯМР степень переноса протона повышается, приближаясь к состоянию ионных форм.

Образующиеся в среде индифферентного растворителя (CCl_4, $CHCl_3$, алканов) молекулярные комплексы ТОА с фенолами отличаются по составу от ассоциатов, получающихся при экстракции фенолов триоктиламином, растворенным в индифферентном растворителе. Экстрагированные комплексы содержат помимо высокомолекулярного амина и фенолов еще молекулы воды и неорганической кислоты (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4). Хлорная кислота не дает экстрагирующиеся комплексы. На основании того, что сигналы OH-групп фенолов в спектрах ЯМР мало зависят от температуры, сделан вывод, что в экстрагированных ассоциатах все четыре компонента (ТОА, фенолы, неорганическая кислота и вода) принимают участие в сложной системе водородных связей. В отличие от фенола и пирокатехина пирогаллол может экстрагироваться и без неорганической кислоты в виде ассоциата $C_6H_3(OH)_3 : NAlk_3H_2O$, что указывает на способность одной из трех OH-групп пирогаллола занимать место неорганической кислоты в структурах ассоциатов, образуемых фенолом или пирокатехином в условиях их экстракции.

Сопоставление температурных зависимостей устойчивости двойных и тройных лиганд-лигандных ассоциатов, сформировавшихся в водной среде (характеризуемых обычными H-связями), двойных и тройных молекулярных комплексов, содержащих H-связи с переносом протона, а также металлокомплексов с этими ассоциатами, показывает, что с ростом числа лигандов в ассоциатах и комплексах влияние температуры уменьшается. Данное свойство можно использовать в аналитической химии, где температурные коэффициенты аналитической формы должны быть минимальными.

Устойчивость экстрагирующихся молекулярных комплексов настолько большая, что диоксалат-ион, сорбируемый триоктиламином по анионообменному механизму, практически полностью вытесняется фенолами из органической фазы ТОА или твердого анионита (АВ-17, АРА-5а). Это свидетельствует о том, что в отличие от водных растворов в органической фазе, а также в фазе анионита образование содержащих водородные связи ассоциатов фенолов с карбоновыми кислотами не характерно. Данное различие водной и неводной сред приводит к значительному перераспределению прочности связей в оксалатно-фенолятных комплексах тантала и титана: в водной среде связь центральный атом — многоатомный фенол (пирокатехин или пирогаллол) на порядок слабее связи центральный атом — диоксалат-ион (по константам равновесий). В экстрагирующихся комплексах наблюдается обратная зависимость: связь центральный атом — анион пирокатехина R^{2-} (или пирогаллола) прочнее связи центральный атом — диоксалат-ион. В результате разнолигандные комплексы при экстракции легко переходят в однороднолигандные (не считая протонированной формы ТОА, которая входит во внешнюю сферу комплекса).

Методом анионного обмена с применением жидких (солевая форма ТОА) и твердых (АВ-17, АРА-5а) анионитов изучены ассоциаты с переносом протона, содержащие дикарбоновую (щавелевую) или окси-

кислоту (например, винную) в полимерном виде и анионит (или высокомолекулярный амин). Установлено участие таких ассоциатов в комплексообразовании. Сопоставление сорбции щавелевой кислоты, сульфатного, оксалатного и оксалатно-сульфатного комплексов титанила при увеличении концентрации щавелевой кислоты в водной фазе показало, что оксалатно-сульфатный комплекс сорбируется в условиях образования полимерной формы щавелевой кислоты в фазе анионита, а не такого комплекса в водной фазе. Дальнейшая полимеризация щавелевой кислоты в фазе анионита (присоединение третьей ее молекулы) сопровождается превращением оксалатно-сульфатного комплекса титанила в оксалатный $TiO(Hox)_2H_2ox$. Формирование Н-ассоциатов фтористоводородной кислоты с кислородсодержащими органическими растворителями (в частности, с циклогексаноном) способствует экстракции фторидных комплексов некоторых металлов, например тантала и ниобия, в кислой среде.

Исследована роль природы центрального атома и степени его окисления при образовании разнолигандных комплексов. Особое внимание уделено выявлению тех ионов металлов, которые способны давать РЛК с межлигандной Н-связью. С учетом этой характеристики большинство ионов металлов разбиты на три группы. Отнесение ионов металлов в ту или иную группу соответствует электронному строению и ионному потенциалу. Наиболее устойчивые РЛК с межлигандной Н-связью дают ионы металлов с электронной конфигурацией d^0 и РЗЭ. Такой вывод подтвержден изучением комплексов, содержащих Н-связи между следующими лигандами: многоатомный фенол — дикарбоновая кислота (комплексоны, фтористоводородная кислота), пиридилазорезорцин — гидроксиламин.

При образовании РЛК с межлигандной Н-связью и при участии в комплексообразовании хотя бы одного лиганда, относящегося к жестким основаниям, обычно стабилизируется высшая степень окисления центрального атома. Подобная стабилизация наблюдалась в системах молибден (V, VI) — оксалат — многоатомный фенол, ниобий (IV, V) — ЭДТА — многоатомный фенол, титан (III, IV) — оксалат — многоатомный фенол, железо (II, III) — ЭДТА — роданид, ванадий (II, III, IV, V) — пиридилазорезорцин — гидроксиламин, многочисленных соединений никеля (III) и других центральных атомов.

На устойчивость комплексов с основаниями Шиффа природа центрального атома существенно не влияет. Однако спектральные характеристики комплексов переноса заряда зависят от величины сродства к электрону, а следовательно, от степени окисления комплексообразователя. Это свойство комплексов с основаниями Шиффа используется при разработке высокочувствительных методик фотометрического определения ванадия в высшей степени окисления, а также общего его содержания при предварительном окислении.

Основой повышения избирательности фотометрических методов анализа с применением разнолигандных комплексов является такой подбор лигандов, когда один из них — маскирующий реагент. Данный подход позволил разработать избирательные методы определения тантала, ниобия, титана, а также фторид-иона.

Дальнейшее развитие работ по лиганд-лигандному взаимодействию представляется в следующих направлениях. Взаимное влияние лигандов (цис, транс и ненаправленно), а также межлигандное взаимодействие до сих пор изучались изолированно. Квантовохимические расчеты, проведенные пока для малых молекул, показали перспективнсть суммарного учета обоих факторов стабилизации РЛК. Следует ожидать, что развитие компьютерной техники и повышение точности расчетов электронного строения больших молекул обеспечат возможность определения вклада всех составляющих величин, влияющих на устойчивость комплексов и кинетику замещения в них лигандов.

Известно, что при участии в комплексообразовании полидентатных лигандов наблюдаются значительные различия в кинетике координации всех функциональных групп и в образовании межлигандных водородных связей. Наметившийся прогресс в методиках и средствах измерения нано- и пикосекундных интервалов времени позволит использовать эти различия в аналитических и иных целях.

Образование межлигандных связей сопровождается увеличением дипольных моментов составных молекул, что приводит к изменению сольватации и других параметров комплексов, в связи с чем возможны таутомерные превращения лигандов при переходе от бинарных к разнолигандным комплексам. Заметные изменения спектральных характеристик можно будет использовать в аналитической химии.

Среди нерешенных проблем аналитической химии — обнаружение новых разнолигандных комплексов ниобия, тантала, титана, циркония, гафния и других, которые характеризовались бы высокими молярными коэффициентами поглощения. Целесообразность поисков обусловлена отсутствием селективных и высокочувствительных методик фотометрического определения этих элементов в рудах, а также в процессах их переработки и в готовой продукции. Вероятно, один из лигандов может быть анионом кислоты, часто применяющейся для маскирования, а второй (вероятно, их большее число) должен обеспечить низкий предел обнаружения. При удовлетворительной устойчивости таких комплексов их легче применить для определения не только центрального атома, но и любого лиганда, входящего в состав РЛК.

Спектрофотометрический и люминесцентный методы еще недостаточно широко используются для определения концентрации веществ, выступающих как лиганды при образовании РЛК. Эти методы могли бы быть экспрессными, избирательными и высокочувствительными. Основой их является часто наблюдаемое повышение термодинамической устойчивости при переходе от бинарных к разнолигандным комплексам за счет межлигандных связей. Целесообразно расширять исследования по влиянию ПАВ на термодинамические и спектральные свойства комплексов и использовать результаты для определения ПАВ или компонентов комплексообразования.

Формирование молекулярных комплексов, по-видимому, является первой стадией реакций окисления — восстановления. Поэтому в изучение механизма реакций окисления органических веществ пероксидом водорода, органическими пероксидами и анионами кислородсодержащих кислот следует включать рассмотрение ассоциатов донора и

акцептора электронов как первую стадию цепи процессов переноса заряда.

Различные виды межмолекулярного взаимодействия найдут применение во многих областях производства и мероприятиях по охране окружающей среды, в частности для ускорения седиментации взвешенных частиц при водоподготовке и очистке сточных вод.

Остается много нерешенных вопросов, касающихся межмолекулярного взаимодействия в системах, содержащих ион металла, металлохромный реагент и ПАВ. За последние годы растет число публикаций, в которых сообщается о некоторых эффектах, обусловленных влиянием ПАВ на комплексообразование. К ним относятся увеличение молярных коэффициентов поглощения, контрастности реакций, устойчивости комплексов, а также изменение экстракционных свойств РЛК и расширение области pH их образования. Результаты влияния ПАВ можно использовать в аналитической химии для определения любого компонента РЛК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пилипенко А. Т., Тананайко М. М.* Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии.— М. : Химия, 1983.— 224 с.

2. *Золотов Ю. А.* Терминология аналитической химии // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.— 1983.— 28, № 3.— С. 75—81.

3. *Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений.— 3-е изд., перераб. и доп.— М. ; Л. : Химия, 1966.— 631 с.

4. *Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. И.* Закономерности трансвлияния И. И. Черняева.— М. : Наука, 1977.— 183 с.

5. *Яцимирский К. Б.* Типы взаимного влияния лигандов // Журн. неорган. химии.— 1970.— 15, № 5.— С. 925—930.

6. *Яцимирский К. Б.* О совместимости разнородных лигандов // Там же.— 1971.— 16, № 3.— С. 585—590.

7. *Кукушкин Ю. Н.* Взаимное влияние лигандов в комплексных соединениях // Успехи химии.— 1974.— 43, № 10.— С. 1689—1715.

8. *Кукушкин Ю. Н.* Эволюция закономерности трансвлияния // Журн. неорган. химии.— 1976.— 21, № 4.— С. 883—894.

9. *Порай-Кошиц М. А.* Структурное проявление взаимного влияния лигандов в комплексах переходных и непереходных элементов: (Анализ состояния проблемы) // Координац. химия.— 1978.— 4, № 6.— С. 842—866.

10. *Шевелев С. А.* Двойственная реакционная способность амбидентных анионов // Успехи химии.— 1970.— 39, № 10.— С. 1773—1800.

11. *Тулюпа Ф. М., Байбарова Е. Я., Мовчан В. В.* Комплексные соединения меди (I) и серебра (I) с некоторыми серосодержащими лигандами в водно-диметилформамидных растворах // Координац. химия.— 1980.— 6, № 3.— С. 348—354.

12. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций.— М. : Мир, 1971.— 592 с.

13. *Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования.— М. : Мир, 1973.— 359 с

14. *Буслаев Ю. А., Киракосян Г. А., Тарасов В. П.* Исследование состояния Sc (III) в неводных растворах методом ЯМР ^{45}Sc высокого разрешения // Координац. химия.— 1980.— 6, № 3.— С. 361—371.

15. *Изучение* методом ЭПР смешанных комплексов меди с O-, N-, S-содержащими лигандами / П. М. Соложенкин, Г. М. Ларин, Е. В. Семенов и др.// Там же.— С. 338—343.

16. *Лукачина В. В.* Изучение лиганд-лигандного взаимодействия в оксалатно-пирокатехинатно-сульфатном комплексе титана (IV) методом ПМР // Там же.— 1978.— 4, № 11.— С. 1670—1672.

17. *Бабко А. К.* Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах.— Киев : Изд-во АН УССР, 1955.— 326 с.

18. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ.— М. : Химия, 1968.— 387 с.

19. *Ганаго Л. И., Мосина Л. А.* Изучение смешаннолигандного комплекса титана с пирогалловым красным и диантипирилметаном // Весці АН БССР. Сер. хим. наук.— 1980.— № 1.— С. 64—68.

20. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.* Концентрирование микроэлементов.— М. : Химия, 1982.— 285 с.

21. *Успехи* экстракционного концентрирования в анализе веществ : (Обзор) / Н. М. Кузьмин, В. С. Власов, В. З. Красильщик, В. Г. Ламбрев // Завод. лаб.— 1977.— **43**, № 1.— С. 1—25.

22. *Харитонова Р. И., Харитонов Г. В., Крячко Э. Н.* О комплексообразовании дикарбоксилатов меди с этилендиамином // Координац. химия.— 1980.— **6**, № 3.— С. 355—357.

23. *Фридман Я. Д.* Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворах.— Фрунзе : Илим, 1966.— 312 с.

24. *Фридман Я. Д., Долгашова Н. В.* Влияние растворителя на константы диспропорционирования смешанных хелатов меди // Журн. неорган. химии.— 1967.— **12**, № 5.— С. 1206—1211.

25. *Акимов В. К., Бусев А. И.* Комплексные соединения антипирина и некоторых его производных : (Обзор) // Журн. аналит. химии.— 1971.— **26**, № 1.— С. 134—142.

26. *Акимов В. К., Бусев А. И.* Применение антипирина и некоторых его производных в аналитической химии : (Обзор) // Там же.— № 5.— С. 964—975.

27. *Свердлова О. В.* Электронные спектры в органической химии.— Л. : Химия, 1985.— 248 с.

28. *Сафронова В. Г.* Разнолигандные комплексы некоторых переходных металлов с роданидом и производными пиридина и их применение в анализе : Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.— 20 с.

29. *Петкова Д. Х., Шнайдерман С. Я., Князева Е. Н.* Смешанные комплексные соединения титана (IV) с пирокатехином и 4-аминоантипирином // Журн. общ. химии.— 1972.— **42**, № 10.— С. 2236—2240.

30. *Пилипенко А. Т., Фалендыш Е. Р.* Химико-аналитические свойства комплексов металлов с азотсодержащими лигандами типа 2,2-дипиридила // Успехи химии.— 1972.— **42**, № 11.— С. 2094—2127.

31. *Мамедова Ю. Г., Розанцев Э. Г.* Внутрикомплексное соединение оксованадия (IV) со смешанной координационной сферой, содержащей стабильный нитроксильный радикал // Координац. химия.— 1980.— **6**, № 5.— С. 739—742.

32. *Кукушкин Ю. Н., Хвостик Г. М., Кондратенков Г. П.* К вопросу о возможности обмена свободного пиридина с внутрисферным в комплексах платины (II), палладия (II) и родия (III) // Там же.— 1979.— **5**, № 8.— С. 1225—1229.

33. *Блюм И. А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей.— М. : Наука, 1970.— 220 с.

34. *Перрин Д.* Органические аналитические реагенты.—М. : Мир, 1967.— 407 с.

35. *Драго Р.* Физические методы в химии.— М. : Мир, 1981.— Т. 1.— 422 с.; Т. 2.— 456 с.

36. *Маров И. Н., Костромина Н. А.* ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.— М. : Наука, 1979.— 268 с.

37. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина.— М. : Мир, 1966.— 411 с.

38. *Развитие* аналитической химии : (Обзор за 1981 г.) / А. Т. Пилипенко, Ф. М. Тулюпа, А. И. Волкова и др.// Укр. хим. журн.— 1983.— **49**, № 6,— С. 612—630.

39. *Пилипенко А. Т.* Органічні реактиви в неорганічному аналізі.— К. : Вища шк., 1972.— 216 с.

40. *Шевчук И. А.* Экстракция органическими основаниями (ионные ассоциаты).— К. : Вища шк., 1978.— 170 с.

41. *Гибало И. М.* Аналитическая химия ниобия и тантала.— М. : Наука,1967.— 352 с.

42. *Целик Е. И., Полуэктов Н. С., Мищенко В. Т.* Ионные ассоциаты редкоземельных элементов с производными салициловой кислоты и родамином С и их аналитическое использование // Журн. аналит. химии.— 1979.— **34**, № 10.— С. 1962—1968.

43. *Шевченко Т. Л., Пилипенко А. Т., Волкова А. И.* Флуоресцирующее комплексное соединение ванадия (V) с пиридилазорезорцином и сафранином Т // Укр. хим. журн.— 1979.— **45**, № 5.— С. 456—460.

44. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов.— М. : Химия, 1974.— 360 с.
45. *Buhl F., Kania K.* Zastosowanie jonovo — asociacyjnego kompleksu srebro-1,10-fenantrolina — eozyha do oznaczania cyjankow // Chem. anal. (PRL).—1979.— **24**, N 4.— P. 689—692.
46. *Кобякова С. О., Савостина В. М., Добычина Н. Л.* Экстракционно-спектрофотометрическое определение следов железа в виде ассоциата ферроина с красителями сульфотриаминового ряда // Журн. аналит. хим.— 1970.— **25**, № 7.— С. 1348—1352.
47. *Блюм И. А., Опарина Л. И.* Экстракционно-фотометрические методы определения элементов в виде ионных ассоциатов с основными красителями // Завод. лаб.— 1970.— **36**, № 8.— С. 897—909.
48. *Макашев Ю. А., Миронов В. Е.* Внешнесферные взаимодействия в растворах лабильных комплексных соединений // Успехи химии.— 1980.— **49**, № 7.— С. 1188—1213.
49. *Кузнецов В. В.* Внешнесферные комплексы в аналитической химии // Там же.— 1986.— **65**, № 9.— С. 1409—1433.
50. *Буряк Н. И., Бабушкина О. Б., Волков С. В.* Спектроскопическое исследование экстракции кобальта (II) из нитратных расплавов трибутилфосфатом // Координац. химия.— 1980.— **6**, № 1.— С. 101—105.
51. *Белеванцев В. И., Пещевицкий Б. И.* Исследование сложных равновесий в растворе.— Новосибирск : Наука, 1978.— 255 с.
52. *Маров И. Н., Беляева В. К., Ермаков А. Н.* Исследование процессов комплексообразования в растворах методом электронного парамагнитного резонанса // Успехи аналитической химии : (К семидесятилетию акад. И. П. Алимарина).— М. : Наука, 1974.— С. 329—345.
53. *Галогениды* молибдена / А. А. Опаловский, И. И. Тычинская, З. И. Кузнецова, П. П. Самойлова.— Новосибирск : Наука, 1972.— 259 с.
54. *Пилипенко А. Т., Трачевский В. В., Русецкая Н. В.* Взаимодействие молибдена (V) с хиноксалин-2,3-дитиолом // Журн. неорган. химии.— 1979.— **24**, № 5.— С. 1253—1261.
55. *Бабко А. К., Гридчина Г. И.* Влияние состояния ванадия в растворах на его реакционную способность по отношению к органическим реактивам // Там же.— 1968.— **13**, № 11.— С. 3029—3032.
56. *Елинсон С. В., Победина Л. И., Розова А. Т.* Определение ниобия в сплавах дифференциальным спектрофотометрическим методом // Завод. лаб.— 1971.— **37**, № 4.— С. 391—394.
57. *Елинсон С. В., Победина Л. И., Розова А. Т.* Исследование условий фотометрического определения тантала в сталях с реагентом ПАР // Там же.— № 5.— С. 521—525.
58. *Фотометрическое* определение ванадия в четыреххлористом титане / Р. М. Пограничная, Б. Е. Резник, А. Г. Зезянова, В. В. Нерубащенко // Там же.— 1973.— **39**, № 8.— С. 948—949.
59. *Хо Вьет Куй, Гибало И. М., Лобанов Ф. И.* Комплексообразование титана (IV) с 4-(2-пиридилазо)резорцином и пирокатехином // Журн. аналит. химии. — 1974.— **29**, № 2.— С. 269—274.
60. *Елинсон С. В.* Спектрофотометрия ниобия и тантала.— М. : Атомиздат, 1973.— 288 с.
61. Новые органические реагенты на ниобий // С. Б. Саввин, И. П. Алимарин, Л. А. Оханова, Т. Я. Белова // Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР.— 1969.— **17**.— С. 163—174.
62. *Басаргин Н. Н., Яковлев П. Я., Занина И. А.* О связи между кислотно-основными свойствами О,О-диоксиазосоединений и аналитическими свойствами их комплексов с ванадием (IV) // Журн. аналит. химии.— 1969.— **24**, № 6.— С. 813—820.
63. *Пилипенко А. Т., Самчук А. И., Зульфигаров О. С.* Экстракционно-спектрофотометрическое определение молибдена в виде разнолигандного комплекса с бензоилфенилгидроксиламином и *о*-нитрофенилфлуороном // Там же.— 1985.— **40**, № 7.— С. 1262—1266.
64. *Ганаго Л. И.* Смешанолигандные комплексы некоторых переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов с триоксифлуоронами и диантипирилметаном // Там же.— № 10.— С. 1761—1770.

65. *Назаренко В. А., Антонович В. П.* Триоксифлуороны.— М. : Наука, 1973.— 182 с.
66. *Пршибил Р.* Комплексоны в химическом анализе.— М. : Изд-во иностр. лит., 1960.— 580 с.
67. *Юрист И. М., Зайцев П. М.* Комплексонометрическое титрование катионов при совместном присутствии без маскирующих веществ // Журн. аналит. химии.— 1983.— 38, № 9.— С. 1706—1729.
68. *Лукианец И. Г.* Изучение перекисноводородного комплекса ниобия в фосфорнокислой среде // Укр. хим. журн.— 1971.— 37, № 3.— С. 276—278.
69. *Пилипенко А. Т., Жебентяев А. И., Волкова А. И.* Сравнительное изучение флуоресцирующих комплексов ниобия с сульфонафтолазорезорцином // Журн. аналит. химии.— 1972.— 27, № 2.— С. 84—88.
70. *Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д.* Комплексоны.— М. : Химия, 1970.— 417 с.
71. *Пршибил Р.* Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений.— М. : Мир, 1975.— 531 с.
72. *Костромина Н. А.* Исследование строения комплексов РЗЭ с комплексонами по электронным спектрам и спектрам протонного резонанса // Журн. неорган. химии.— 1974.— 19, № 3.— С. 665—667.
73. *Костромина Н. А., Тананаева Н. Н.* Исследование комплексов лантана и лютеция с циклогександиаминтетраацетатом и нитрилотриацетатом // Координац. химия.— 1976.— 2, № 7.— С. 910—914.
74. *Взаимодействие* этилендиаминтетраацетата алюминия с желатином / А. П. Аветисов, А. Я. Фридман, П. И. Чацкий, Я. Я. Макаров-Землянский // Там же.— 1979.— 5, № 9.— С. 1293—1296.
75. *Езерская Н. А., Соловых Т. П., Шубочкин Л. К.* Синтез и изучение свойств комплексов иридия (III) с *транс*-1,2-циклогександиаминтетраацетатом // Там же.— № 8.— С. 1209—1215.
76. *Шемякин Е. В., Фридман А. Я., Дятлова Н. М.* Смешанные соединения родия (III) с этилендиаминтетраацетат-, хлорид- и гидроксил-ионами // Там же.— № 6.— С. 905—908.
77. *Назаренко Н. А., Полуэктов Н. С.* Комплексообразование ионов лантаноидов в системе, содержащей этилендиаминтетраацетат- и фтор-ионы // Там же.— 1980.— 6, № 1.— С. 72—75.
78. *Масалович В. М., Пушкарева Т. А.* Исследование комплексообразования в системе АlЭДТА — F — H_2O // Журн. неорган. химии.— 1980.— 25, № 3.— С. 695—698.
79. *Химия* комплексных соединений редкоземельных элементов / К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Щека и др.— Киев : Наук. думка, 1966.— 493 с.
80. *Руденко Э. И., Барковский В. Ф.* О возможном механизме образования комплексов в системе фторид — лантан — ализаринкомплексон // Координац. химия.— 1979.— 5, № 12.— С. 1792—1801.
81. *Исследование* состава и строения комплексов в системе фторид — цирконий — арсеназо III (или сульфохлорфенол С) / Журн. аналит. химии.— 1979.— 34, № 2.— С. 300—308.
82. *Саввин С. Б.* Органические реагенты в спектрофотометрическом анализе // Усп. химии.— 1985.— 54, № 11.— С. 1814—1840.
83. *Комплексные* соединения в аналитической химии : Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тирш, Г. Вюнш / Пер. с нем О. М. Петрухина.— М. : Мир, 1975.— 531 с.
84. *Бабко А. К., Лукачина В. В.* Спектрофотометрическое изучение пирогаллатных комплексов тантала // Укр. хим. журн.— 1962.— 28, № 7.— С. 779—785.
85. *Бабко А. К., Лукачина В. В.* Спектрофотометрическое изучение пирогаллатных комплексов ниобия // Там же.— № 3.— С. 371—377.
86. *Лукачина В. В.* О пирокатехинатных комплексах тантала // Там же.—1963.— 29, № 7.— С. 689—698.
87. *Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю.* Разнолигандные комплексы титана с диантипирилалканами и различными кислотами // Журн. неорган. химии.— 1978.— 23, № 6.— С. 1515—1519.

88. *Исследование* комплексообразования германия с пирокатехином и щавелевой кислотой методом ЯМР / И. П. Александров, Н. А. Костромина, А. И. Перфильев, А. И. Шарков // Укр. хим. журн.— 1974.— **40**, № 14.— С. 369—371.

89. *Полуэктов Н. С., Тищенко М. А., Желтвай И. И.* Комплексообразование ионов неодима, гольмия и эрбия с этилендиаминтетрауксусной кислотой и пирокатехином или пирогаллолом // Там же.— 1977.— **43**, № 4.— С. 420—424.

90. *Изучение* образования смешанолигандных комплексов меди (II) с ароматическими оксикислотами и α-аминокислотами в водном растворе / П. К. Мигаль, А. П. Гэрбэлэу, П. Г. Калитина, Т. К. Уткина // Журн. неорган. химии.— 1978.— **23**, № 6.— С. 1593—1601.

91. *Фридман Я. Д., Долгашова Н. В., Жусупбеков Т. Ж.* Образование смешанолигандных комплексов никеля с аскорбиновой кислотой и аминокислотами // Там же.— 1979.— **24**, № 12.— С. 3325—3329.

92. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия.— М. : Мир, 1969,— Ч. 1.— 223 с.

93. *Буслаев Ю. А., Евсиков В. В., Кокунов Ю. В.* Состав и строение фторидных комплексов бора с β-дикетонами // Координац. химия.— 1979.— **5**, № 5.— С. 637—646.

94. *Батыр Д. Г., Шопрон М. В.* Аддукты некоторых серосодержащих лигандов с *бис*-β-дикетонам 3-*d*-элементов // Там же.— С. 618—621.

95. *Влияние* комплексообразования с электронодонорными молекулами на спектры ЭПР и на электронное строение ацетилацетонатов меди (II) / К. И. Замараев, Ю. Н. Низельский, Т. Э. Липатова и др.// Теорет. и эксперим. химия.— 1971.— 7, № 6.— С. 776—788.

96. *Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф., Огородников В. Д.* Изучение аддуктов плоских комплексов меди методом ЭПР // Журн. структур. химии.— 1973.— **14**, № 6.— С. 994—1002.

97. *Исследование* методом ЭПР взаимодействия *бис*-(дибензоилметанато)меди (II), *бис*-(теноилтрифторацетонато)меди (II) и *бис*-(купферонато)меди (II) с органическими основаниями / И. Н. Маров, О. М. Петрухин, В. В. Жуков, Н. Б. Калиниченко // Координац. химия.— 1975.— **1**, № 10.— С. 1398—1405.

98. *Исследование* реакции образования аддуктов хелатов меди (II) с органическими основаниями методом ЭПР / И. Н. Маров, О. М. Петрухин, В. В. Жуков, Н. Б. Калиниченко // Журн. неорган. химии.— 1978.— **23**, № 10.— С. 2702—2711.

99. *Золотов Ю. А.* Экстракция внутрикомплексных соединений.— М. : Наука, 1968.— 314 с.

100. *Берсукер И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений : (Введение в теорию).— 2-е изд.— Л. : Химия, 1976.— 349 с.

101. *Зубенко А. И., Пилипенко А. Т., Савранский Л. И.* Влияние общей структуры серосодержащих органических реагентов на устойчивость разнолигандных комплексов Ni (II) // Координац. химия.— 1985.— **11**, № 2.— С. 248—253.

102. *Яцимирский К. Б.* О механизме передачи взаимного влияния лигандов в координационных соединениях // Теорет. и эксперим. химия.— 1974.— **10**, № 1.— С. 44—51.

103. *Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И.* О взаимном влиянии лигандов в биокомплексах // Координац. химия.— 1976.— **2**, № 10.— С. 1317—1327.

104. *Нефедов В. И.* Взаимное влияние лигандов в соединениях переходных и непереходных элементов // Там же.— С. 1328—1339.

105. *Нефедов В. И., Буслаев Ю. А.* Взаимное влияние лигандов в рамках метода эквивалентных орбиталей // Журн. неорган. химии.— 1973.— **18**, № 12.— С. 3163—3170.

106. *Нефедов В. И.* Индуктивный эффект и взаимное влияние лигандов в соединениях переходных и непереходных элементов // Координац. химия.— 1976.— **2**, № 5.— С. 587—598.

107. *Нефедов В. И., Яржемский В. Г.* Взаимное влияние лигандов в соединениях с конфигурацией тригональной бипирамиды // Там же.— № 7.— С. 867—870.

108. *Попов Н. А.*, Молекулярные орбитали, эквивалентные орбитали, электронная структура координационных соединений и проблема взаимного влияния лигандов // Там же.— № 10.— С. 1340—1351.

109. *Шохирев Н. В., Счастнев П. В.* К вопросу о взаимном влиянии лигандов в октаэдрических комплексах. Модельные МО исследования // Там же.— 1979.— **5**, № 8.— С. 1144—1149.

110. *Буслаев Ю. А., Кокунов Ю. В.* Реакции с дислокацией лиганда в комплексах переходных элементов // Там же.— 1976.— **2**, № 10.— С. 1360—1368.

111. *Исследование* реакций оксогалогенидов ванадия и вольфрама со спиртами методом ПМР / Ю. А. Буслаев, А. А. Кузнецова, С. В. Байкова, Ю. В. Кокунов // Там же.— 1977.— **3**, № 2.— С. 216—225.

112. *Фридман Я. Д.* Успехи в области изучения равновесий в растворах комплексных соединений // Там же.— 1975.— **1**, № 9.— С. 1155—1178.

113. *Шуваев А. В.* Образование смешанных галогенидов и псевдогалогенидов ртути (II) из однородных диацидокомплексов в диоксане // Журн. неорган. химии.— 1979.— **24**, № 8.— С. 2091—2096.

114. *Образование* смешанных хлоридно-сульфатных и бромидно-сульфатных комплексов цинка и кадмия в растворах / В. А. Федоров, Г. Е. Черникова, М. А. Кузнечихина, Т. Н. Кузнецова // Журн. неорган. химии.— 1975.— **20**, № 11.— С. 2912—2915.

115. *Кукушкин Ю. Н.* *транс*-Влияние диалкилсульфоксидов в комплексах платины (II)// Координац. химия.— 1976.— **2**, № 10.— С. 1352—1359.

116. *Гельман М. И.* Физико-химическое исследование комплексов платины (II) с трансактивными лигандами // Там же.— С. 1369—1380.

117. *Синицын Н. М., Светлов А. А.* О взаимном влиянии лигандов в нитрозокомплексах рутения и осмия // Там же.— С. 1381—1395.

118. *Левин А. А., Клягина А. П., Долин С. П.* Электронно-колебательная теория взаимного влияния лигандов в координационных соединениях // Журн. неорган. химии.— 1979.— **24**, № 9.— С. 2307—2316.

119. *Краснов К. С.* Молекулы и химическая связь.— М. : Выс. шк., 1977.— 280 с.

120. *Межмолекулярные* соединения : от двухатомных молекул до биополимеров / Э. Бэкингем, П. Клаверье, Р. Рейн, П. Шустер // Под ред. Б. Пюльмана.— М. : Мир, 1981.— 592 с.

121. *Молекулярные* взаимодействия. Сб./ Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса; Пер. с англ. Э. Д. Германа и Е. Л. Розенберга под ред. А. М. Бродского.— М. : Мир, 1984.— 598 с.

122. *Зубков В. А., Колегов Б. И., Бирштейн Т. М.* Современное состояние квантовохимических расчетов межмолекулярного взаимодействия многоатомных молекул // Успехи химии.— 1983.— **52**, № 7.— С. 1057—1085.

123. *Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К.* Химическая связь.— Киев : Вища шк., 1975.— 304 с.

124. *Антонович В. П., Манджгаладзе О. В., Новоселова М. М.* Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа.— Тбилиси : Изд-во Тбилис. ун-та, 1983.— 112 с.

125. *Бахшиев Н. Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.— Л. : Наука, 1972.— 263 с.

126. *Спектроскопия* межмолекулярного полевого взаимодействия в растворах / А. Е. Луцкий, В. В. Преждо, Л. И. Дегтярева, В. Г. Гордиенко // Успехи химии.— 1982.— **51**, № 8.— С. 1398—1423.

127. *Эндрюс Л., Кифер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии.— М. : Мир, 1967.— 207 с.

128. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* Донорно-акцепторная связь.— М. : Химия, 1973.— 397 с.

129. *Рыбинская М. И., Кривых В. В.* Металлоорганические хелатные комплексы π—π- и π — n-типов // Успехи химии.— 1984.— **53**, № 5.— С. 825—852.

130. *Кампар В. Э.* КПЗ нейтральных доноров с акцепторами — органическими катионами // Там же.— 1982.— **51**, № 2.— С. 185—206.

131. *Сизова О. В., Барановский В. И.* Электронное строение, донорно-акцепторные свойства и взаимное влияние лигандов в комплексах PtX_3L.// Теорет. и эксперим. химия.— 1975.— **11**, № 2.— С. 147—155.

132. *Барановский В. И.* Ряды статического *транс*-влияния в комплексах переходных металлов // Координац. химия.— 1976.— **2**, № 5.— С. 599—604.

133. *Пилипенко А. Т., Лукачина В. В.* Комплексы титана (IV) с ароматическими углеводородами и фенолами в серной кислоте // Укр. хим. журн.— 1979.— **45**, № 8.— С. 772—774.

134. *Sommer L., Bartusek M.* Complexation of phenolic hydroxil and its analytical consequences.— Brno, 1966.— 88 p.

135. *Гарновский А. Д., Осипова О. А., Минкин В. И.* Дипольные моменты и строение π-комплексов металлов // Успехи химии.— 1968.— **37**, № 10.— С. 1782.
136. *Горощенко Я. Г.* Химия титана.— Киев : Наук. думка.— 1972. —287 с.
137. *Потапов В. К.* Потенциалы ионизации ароматических и гетероциклических соединений // Успехи химии.— 1970.— **39**, № 11.— С. 2078—2094.
138. *Энергия* разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др.— М. : Наука, 1974.— 137 с.
139. *Пилипенко А. Т., Лукачина В. В., Карпова О. И.* Сопоставление прочности некоторых π- и водородных лиганд-лигандных связей // Укр. хим. журн.— 1982.— **48**, № 11.— С. 1139—1142.
140. *Набиванец Б. И., Лукачина В. В.* Гидроксокомплексы титана // Там же.— 1964.— **30**, № 11.— С. 1123—1128.
141. *Лукачина В. В.* Роль среды в образовании комплексов титана с фенолами // Журн. неорган. химии.— 1978.— **23**, № 2.— С. 400—404.
142. *Органические* реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал и др.// Пер. с чеш. З. З. Высоцкого.— М. : Мир, 1978.— 752 с.
143. *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах.— М. : Атомиздат, 1979.— 192 с.
144. *Водородная* связь / Под ред. Н. Д. Соколова.— М. : Наука,1981.— 288 с.
145. *Юхневич Г. В.* Инфракрасная спектроскопия воды.— М. : Наука, 1973.— 208 с.
146. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь.— М. : Мир, 1964.— 462 с.
147. *Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф.* Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев : Наук. думка, 1978.— 215 с.
148. *Погорелый В. К.* Слабые водородные связи // Успехи химии.— 1977.— **46**, № 4.— С. 602—638.
149. *Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е.* ИК-спектроскопия водородной связи как метод изучения внутримолекулярных взаимодействий // Там же.— 1979.— **48**, № 12.— С. 2216—2239.
150. *Бродский А. И., Походенко В. Д., Куц В. С.* Исследование ассоциации спиртов и фенолов методом ЯМР // Там же.— 1970.— **39**, № 5.— С. 753—772.
151. *Полле Э. Г.* Определение устойчивости слабых органических комплексов методами УФ-спектроскопии // Там же.— 1974.— **53**, № 8.— С. 1337—1358.
152. *Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б.* Водородная связь и СН-кислотность // Там же.— 1984.— **53**, № 12.— С. 1985—2008.
153. *Волков С. В., Засуха В. А.* Квантовая химия координационных конденсированных систем.— Киев : Наук. думка, 1985.— 295 с.
154. *Pople J. A.* Intermolecular binding // Faraday Discuss.— Chem. Soc.— 1982.— N 73.— P. 7—17.
155. *Лукачина В. В., Трачевский В. В.* Межлигандное взаимодействие в системах титан (IV) — дикарбоновая кислота — многоатомный фенол // Координац. химия.— 1979.— **5**, № 10.— С. 1448—1452.
156. *Лукачина В. В., Пилипенко А. Т.* Ассоциаты щавелевой кислоты с фенолами и их роль в образовании оксалатно-фенолятных комплексов титана (IV) // Журн. аналит. химии.— 1978.— **33**, № 1.— С. 81—86.
157. *Лукачина В. В., Пилипенко А. Т., Спасенова Л. Н.* Вариант метода изомолярных серий для изучения состава разнолигандных комплексов // Укр. хим. журн.— 1983.— **49**, № 5.— С. 451—454.
158. *Лукачина В. В., Пилипенко А. Т., Трачевский В. В.* Комплексообразование в системе молибден (VI) — пирокатехин — оксалат // Там же.— 1975.— **41**, № 4.— С. 416—419.
159. *Комплексообразование* в системе ванадий (V) — пирокатехин — 2-аминопиридин / Н. И. Астахов, Е. П. Клименко, Е. Н. Князева, В. В. Трачевский // Журн. общ. химии.— 1975.— **47**, № 1.— С. 7—12.
160. *Лукачина В. В.* Изучение тройной системы Fe^{3+} — ЭДТА — SCN // Укр. хим. журн.— 1967.— **33**, № 7.— С. 740—748.
161. *Лукачина В. В.* О взаимодействии этилендиаминтетрауксусной кислоты с двух- и трехатомными фенолами и роданидом калия // Там же.— 1966.— **32**, № 2.— С. 131—135.

162. *Лукачина В. В.* Состояние щавелевой кислоты в растворах сильных кислот // Там же.— 1970.— **36**, № 9.— С. 933—940.
163. *Вальковский Д. Г., Даванков В. А.* Кислоты карбоновые и их производные // Энциклопедия полимеров.— М., 1972.— Т.1.— С. 1015—1029.
164. *Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Е.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ.— Л. : Наука, 1969.— 335 с.
165. *Лукачина В. В.* Комплексы, содержащие полимерные и сополимерные лиганды // Журн. неорган. химии.— 1982.— **27**, № 7.— С. 1707—1712.
166. *Малука Л. М., Турьян Я. И.* Полярографическое и спектрофотометрическое исследование состава и устойчивости оксалатных комплексов титана (IV) и титана (III) // Там же.— 1980.— **25**, № 7.— С. 1809—1814.
167. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М. : Химия, 1979.— 480 с.
168. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика.— М. : Мир, 1976.— 541 с.
169. *Лукачина В. В., Пилипенко А. Т., Карпова О. И.* Фторидно-пирокатехинатный комплекс тантала и его применение в анализе // Журн. аналит. химии.— 1977. **32**, № 8.— С. 1542—1545.
170. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов / Пер. с англ. М. Г. Гольдфельда и А. А. Соловьянова под ред. И. П. Белецкой.— М. : Мир, 1979.
171. *Лукачина В. В.* Исследование комплексообразования титана (IV) с фенолом в присутствии щавелевой кислоты // Координац. химии.— 1978.— **4**, № 7.— С. 1022—1026.
172. *Калиниченко И. Е., Емцова Н. А.* Комплексы с шиффовыми основаниями в системе железо (III) — сульфосалициловый альдегид — этилендиамин // Журн. общ. химии.— 1972.— **42**, № 10.— С. 2227—2232.
173. *Азометины.* Строение, свойства, применение : Сб. ст. Ростов : Изд-во Ростов. ун-та, 1967.— 293 с.
174. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов.— М. : Мир, 1964.— 898 с.
175. *Лукачина В. В.* Комплексонатно-роданидные комплексы железа (III) и их применение в анализе // Журн. аналит. химии.— 1978.— **33**, № 7.— С. 1375—1379.
176. *Ершова С. Д., Фридман А. Я., Дятлова Н. М.* Взаимодействие индия (III) с нитрилтриуксусной кислотой и роданид-ионом в водных растворах // Журн. неорган. химии.— 1979.— **24**, № 2.— С. 541—544.
177. *Лукачина В. В.* Межлигандные связи в разнолигандных комплексах // Координац. химия.— 1982.— **8**, № 4.— С. 419—429.
178. *Лукачина В. В.* Оксалатно-тайронатные комплексы тантала (V) и их применение в анализе // Укр. хим. журн.— 1979.— **45**, № 9.— С. 875—878.
179. *Шмидт В. С.* Экстракция аминами.— М. : Атомиздат, 1970.— 312 с.
180. *Межов Э. А.* Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований.— М. : Атомиздат, 1977.— Т.2.— 304 с.
181. *Шмидт В. С., Межов Э. А.* Строение и экстракционная способность аминов и их солей // Успехи химии.— 1965.— **34**, № 8.— С. 1388—1415.
182. *Применение* высокомолекулярных аминов в экстракции / Н. Л. Оленович, Е. А. Мазуренко, В. П. Ермилова, М. М. Рогачко // Завод. лаб.— 1964.— **30**, № 4.— С. 389—396.
183. *Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю.* Экстракция разнолигандных комплексов титана с двумя электроотрицательными лигандами // Журн. аналит. химии.— 1979.— **34**, № 2.— С. 398—402.
184. *Назаренко В. А., Костенко И. Г., Бирюк Е. А.* Определение алюминия в виде смешанолигандного комплекса с бромсалицилфлуороном и дибромоксихинолином // Там же.— № 10.— С. 1937—1942.
185. *Пальшин Е. С., Иванова Л. А.* К экстракции ниобия и тантала из растворов фтористоводородной кислоты три-*н*-октиламином // Там же.— 1973.— **28**, № 9.— С. 1741—1745.
186. *Набиванец Б. И., Мазуренко Е. А.* Экстракция ниобия триоктиламином из сульфатных и оксалатных растворов // Укр. хим. журн.— 1966.— **32**, № 7.— С. 339—746.
187. *Ягнятинская Т. Я., Назаренко В. А.* Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в виде тройного комплекса с пирокатехином и трибензиламином // Завод. лаб.— 1968.— **34**, № 9.— С. 1047—1049.

188. *Пятницкий И. В., Пинаева С. Г., Поспелова Н. В.* Экстракция соединения магния с эриохромом черным Т хлороформным раствором три-*н*-октиламина // Журн. аналит. химии.— 1975.— **30**, № 12.— С. 2316—2321.

189. *Эшворт М. Р. Ф.* Титриметрические методы анализа органических соединений.— М. : Химия, 1968.— 554 с.

190. *Лукачина В. В.* Экстракция фенолов триоктиламином // Химия и технология воды.— 1981.— **3**, № 5.— С. 424—426.

191. *Синявский В. Г.* Селективные иониты.— Киев : Техніка, 1967.— 119 с.

192. *Шарков А. И., Перфильев А. И., Александров И. П.* Экстракция пирокатехина три-*н*-октиламином // Укр. хим. журн.— 1974.— **40**, № 3.— С. 283—285.

193. *Лукачина В. В., Трачевский В. В., Прошко В. Я.* Изучение взаимодействия триоктиламина с некоторыми фенолами методами растворимости, спектрофотометрии и ЯМР // Журн. общ. химии.— 1977.— **47**, № 9.— С. 2107—2112.

194. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А.* Экстракция щавелевой кислоты хлоридом три-*н*-октиламмония из солянокислых растворов // Журн. аналит. химии.— 1977.— **32**, № 2.— С. 357—361.

195. *Лукачина В. В.* Экстракция триоктиламином разнолигандных комплексов в условиях образования ассоциатов лиганд — экстрагент // Журн. неорган. химии.— 1979.— **24**, № 10.— С. 2748—2751.

196. *Лукачина В. В.* Экстракция триоктиламином разнолигандных комплексов в условиях образования ассоциатов лиганд — экстрагент // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии экстракции.— Новосибирск, 1978.— С. 150—151.

197. *Пилипенко А. Т., Лукачина В. В.* Изучение оксалатио-пирокатехинатных комплексов титана в растворе // Журн. аналит. химии.— 1970.— **25**, № 11.— С. 2125—2131.

198. *Пилипенко А. Т., Лукачина В. В.* Тройные комплексы титана с щавелевой кислотой и многоатомными фенолами // Тез. докл. Конф. по химии и технологии титана.— Киев : Наук. думка, 1969.— С. 52.

199. *Набиванец Б. И., Лукачина В. В.* Фторидные комплексы тантала (V) в растворе // Укр. хим. журн.— 1971.— 37, № 6.— С. 581—590.

200. *Лукачина В. В., Спасенова Л. Н.* Источники ошибок при определении состава и устойчивости комплексов методом анионного обмена // Там же.— 1984.— **50**, № 3.— С. 280—285.

201. *Исследование* водородных связей в группировке (N — H ...N)$^+$ комплекса $[UO_2Cl_4]$ $(Py_2H)_2$ / Л. В. Кобец, Н. Н. Ходько, И. М. Копашова, Д. С. Умрейко // Журн. неорган. химии.— 1980.— **25**, № 5.— С. 1314—1319.

202. *Лукачина В. В.* Тройной лиганд-эффект // Укр. хим. журн.— 1984.— **50**, № 9.— С. 971—977.

203. *Яцимирский К. Б., Крисс Е. Е., Гвяздовская В. Л.* Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами.— Киев : Наук. думка, 1979.— 188 с.

204. *Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В.* Электронно-колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах // Усп. физ. наук.— 1975.— **116**, № 2.— С. 193—229.

205. *Ширина* полос поглощения изомерных полиметиновых красителей / Г. Г. Дядюша, А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко, А. И. Толмачев // Журн. прикл. спектроскопии.— 1984.— **41**, № 6.— С. 998—1003.

206. *Кадырова Г. И., Иванова Е. И.* Изучение полимеризации титана (IV) в сульфатных растворах // Журн. неорган. химии.— 1979.— **24**, № 11.— С. 2958—2962.

207. *Бабко А. К., Лукачина В. В.* Спектрофотометрическое изучение тройных комплексов ниобия и тантала с пирокатехином и этилендиаминтетрауксусной кислотой // Укр. хим. журн.— 1961.— **27**, № 5.— С. 682—687.

208. *Бабко А. К., Лукачина В. В.* Вивчення потрійних комплексів танталу і ніобію з пірогаллолом та комплексоном III // Доп. АН УРСР.— 1961.— № 11.— С. 1504—1507.

209. *Трачевский В. В., Лукачина В. В.* Взаимодействие молибдена (V) с пирокатехином в среде ацетона, диметилформамида и формамида // Журн. неорган. химии.— 1975.— **20**, № 11.— С. 2980—2986.

210. *Трачевский В. В., Лукачина В. В.* Взаимодействие молибдена (V) с пирогаллолом, пирокатехином и тайроном в водной среде // Журн. неорган. химии.— 1976.— **21**, № 1.— С. 117—119.

211. *Исследование* комплексообразования биометаллов с катехоламином — ме-

затоном и нуклеотидами / А. С. Григорьева, Н. Ф. Конохович, Л. И. Бударин, Ф. П. Тринус // Координац. химия.— 1984.— **10**, № 11.— С. 1460—1466.

212. *Щербов Д. П.* Сопоставление аналитических свойств катионов с их ионными потенциалами и внешними электронными оболочками // Журн. аналит. химии.— 1980.— **35**, № 5.— С. 837—845.

213. *Бабко А. К., Лукачина В. В., Набиванец Б. И.* Оксалатные комплексы тантала // Журн. неорган. химии.— 1965.— **10**, № 4.— С. 865—876.

214. *Жарков А. П., Кульба Ф. Я., Волков В. Н.* Исследование смешаннолигандного комплексообразования галлия (III) с нитрилотриуксусной или β-оксиэтилиминодиуксусной и некоторыми карбоновыми кислотами // Координац. химия.— 1979.— **5**, № 1.— С. 45—52.

215. *Яцимирский К. Б., Бударин Л. И.* Изучение комплексообразования молибдена (VI) с различными кислотами на основе использования каталитических полярографических токов // Журн. неорган. химии.— 1961.— **6**, № 8.— С. 1850—1855.

216. *Бабко А. К., Лукачина В. В.* Изучение относительной прочности некоторых комплексных соединений ниобия и тантала в растворе // Укр. хим. журн.— 1961.— **27**, № 6.— С. 794—796.

217. *Карпова О. И., Лукачина В. В., Пилипенко А. Т.* Комплексы ванадия с пиридилазорезорцином в кислой среде // Там же.— 1973.— **39**, № 2.— С. 194—195.

218. *Исследование* взаимодействия ванадия в различных степенях окисления с гидроксиламином // А. Т. Пилипенко, О. И. Карпова, В. В. Лукачина, В. В. Трачевский // Журн. аналит. химии.— 1972.— **27**, № 1.— С. 78—83.

219. *Лукачина В. В., Пилипенко А. Т., Карпова О. И.* Трехкомпонентные комплексы ванадия с 4-(2-пиридилазо)резорцином и гидроксиламином // Там же.— 1973.— **28**, № 1.— С. 86—94.

220. *Ларин Г. М.* Изучение методом ЭПР необычных степеней окисления некоторых элементов восьмой группы // Химическая связь и строение молекул : (К 90-летию акад. Я. К. Сыркина) / Под ред. В. И. Нефедова.— М. : Наука, 1984.— С. 164.

221. *О взаимодействии* ванадия (V) с О,О-диоксиазосоединениями в присутствии гидроксиламина // С. Б. Саввин, В. А. Минеева, Л. А. Оханова, Д. Н. Пачаджанов // Журн. аналит. химии.— 1971.— **26**, № 12.— С. 2364—2371.

222. *Иванов В. М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения.— М. : Наука, 1982.— 230 с.

223. *Бабко А. К., Лукачина В. В.* Фотометрическое титрование ниобия комплексоном III // Укр. хим. журн.— 1965.— **31**, № 12.— С. 1313—1315.

224. *Набиванец Б. И., Лукачина В. В.* Определение фторида в присутствии солей ниобия // Завод. лаб.— 1967.— **33**, № 2.— С. 145—147.

225. *Лукачина В. В.* Оксалатно-фенолятно-сульфатные и оксалатно-фенолятнохлоридные комплексы титана (IV) в растворе // Материалы IX Укр. респ. конф. по неорган. химии.— Львов, 1977.— С. 80.

226. *Пилипенко А. Т., Карпова О. И., Лукачина В. В.* Комплекс ванадия (V) с бензоилгидразином и применение его в анализе // Журн. аналит. химии.— 1977.— **32**, № 7.— С. 1369—1372.

227. *Долгорев А. В., Лукачина В. В., Карпова О. И.* Применение производных гидразина в аналитической химии. Взаимодействие ванадия с ацетонгидразидом антраниловой кислоты // Там же.— 1974.— **29**, № 4.— С. 721—725.

228. *Карпова О. И., Пилипенко А. Т., Лукачина В. В.* Комплекс ванадия (V) с бензоилгидразидом антраниловой кислоты и применение его в анализе // Там же.— 1977.— **32**, № 6.— С. 1142—1145.

229. *Карпова О. И., Пилипенко А. Т., Лукачина В. В.* Определение титана и ванадия резорцинальгидразидом салициловой кислоты // Там же.— 1979.— **34**, № 2.— С. 292—295.

230. *Лукачина В. В., Пилипенко А. Т., Карпова О. И.* Изучение состояния ванадия (V) в хлорнокислых растворах методом ионного обмена // Там же.— 1977.— **22**, № 5.— С. 1275—1277.

231. *Дженкс У. Р.* Механизм и катализ простых реакций карбонильной группы // Современные проблемы физической органической химии.— М. : Мир, 1967.— С. 342—392.

232. *Сравнительное* изучение органических реагентов для определения ванадия в сталях : (Обзор) / Н. Д. Федорова, В. В. Степин, И. А. Онорина, М. Н. Круглова // Завод. лаб.— 1980.— **46**, № 1.— С. 8—10.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Научное издание

Лукачина Василий Васильевич

ЛИГАНД-ЛИГАНДНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Оформление художника *Г. М. Финько*
Художественный редактор *Г. А. Сергеев*
Технический редактор *С. Г. Максимова*
Корректоры *С. Б. Доценко, Е. А. Дубарь, Л. Н. Регета*

ИБ № 9297

Сдано в набор 13.01.88. Подп. в печ. 20.05.88.
БФ 41006. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 1.
Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 11,5.
Усл. кр.-отт. 11,5. Уч.-изд. л. 13,22. Тираж 1000 экз.
Заказ 8—217. Цена 3 р.

Издательство «Наукова думка». 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига». 252057 Киев, ул. Довженко, 3. в Нестеровской городской типографии. 292310 Нестеров, Львовской обл. ул. Горького, 8. Зак. 25СС.

В.В. Лукачина

Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов